

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-283076

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-090529

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1992

(72)Inventor : NITTA YOSHIAKI
HARAGUCHI KAZUNORI
KOBAYASHI SHIGEO
OKAMURA KAZUHIRO

(30)Priority

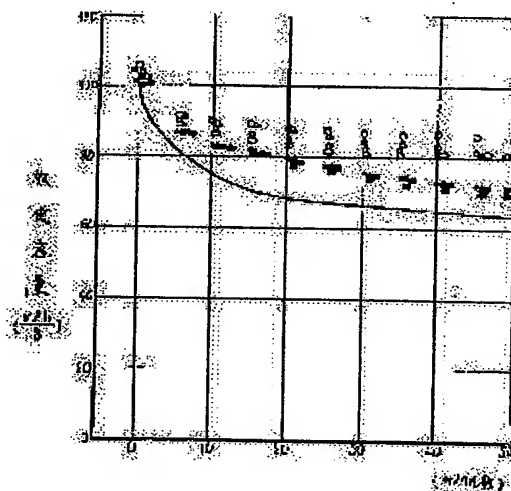
Priority number : 04 22291

Priority date : 07.02.1992

Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the nonaqueous electrolyte secondary battery having the excellent cycle characteristic.**CONSTITUTION:** The material to be used for active material is expressed by a chemical formula $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me means any one of Ti, V, Mn, Fe), and in the formula, mole number of x, y is set at $0.2 < y \leq 1.3$ and $0 < x < 0.5$ in the case where Me means Ti, V, Fe, and $0 < x < 0.6$ in the case where Me means Mn, and this material for active material has the crystal structure of a hexagonal crystal group. This nonaqueous electrolyte secondary battery consists of a positive electrode having a lattice constant a_0 at $2.83\text{--}2.89\text{\AA}$, and a lattice constant c_0 at $14.15\text{--}14.31\text{\AA}$, which is fixed on the basis of the X-ray diffraction figure, and a negative electrode made of any one of lithium, lithium alloy, and the carbon material, in which lithium is intercalated, and the nonaqueous electrolyte.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to improvement of a nonaqueous electrolyte secondary battery, especially the cell which used the lithium multiple oxide for the active material of the anode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, portable-izing of electronic equipment, such as AV equipment or a personal computer, and cordless making are progressing quickly, and the demand to small size and the rechargeable battery which is lightweight and has high energy density is high as these power supplies for a drive. A nonaqueous secondary battery, especially a lithium secondary battery have great expectation at such a point as a cell which especially has high tension and high energy density.

[0003] The laminar compound which can carry out intercalation and the DEIN hawk rate of the lithium as a positive-active-material material which fills the above-mentioned request, For example, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ (however, $0 \leq x < 1$) (U.S. Pat. No. 4302518 specification), Lithium and transition metals, such as $\text{Li}_y\text{nickel}_{2-y}\text{O}_2$ (JP,2-40861,A) or $\text{Li}_y\text{nickel}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (however, $0 < x \leq 0.75$, $y \leq 1$) (JP,63-299056,A). The multiple oxide (it is hereafter described as a lithium multiple oxide) made into a subject was proposed. in addition, $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (however, A — Al Cal metal.) M a transition metal and N by at least one sort in aluminum, In, and Sn The multiple oxide of $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0.001 \leq z \leq 0.10$ (JP,62-90863,A), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (however, a transition metal at least one sort of M.) N had [main active material, and / lithium and a copper multiple oxide] a proposal (JP,4-22066,A) etc. which are made sub active material by at least one sort of a nontransition metal in $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0 \leq z \leq 0.10$.

[0004] And embodiment development of the rechargeable battery of the high energy density which had 4V class discharge voltage using such active material materials is furthered.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ (however, $0 \leq x < 1$) (it is hereafter described as LiNiO_2) shows the potential beyond 4V to lithium and it is used for it as positive active material, it can realize here the rechargeable battery which has high energy density. However, although the service capacity of 100 or more mAh/g was obtained in early stages of the cycle, the charging and discharging characteristic deteriorated with the increase in the number of cycles, and in the number of 50 cycles, the charging and discharging characteristic fell to 65% of initial capacity, and had the technical problem that a good cycle characteristic was not acquired.

[0006] Nickel is used as a transition metal among the presentations expressed with the above-mentioned formula to such a technical problem, The multiple oxide which replaced the part with indium, ammonium, tin, etc. which are nontransition metals is compounded, and the proposal that the cycle characteristic as a cell outstanding by improving positive active material is acquired is made.

[0007]However, discharge voltage tends to become low and the lithium multiple oxide which replaced some nickel by the above elements results in reducing the feature of the high tension and high energy density which are originally demanded.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention is what is expressed with chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), The number of mols in [x and y] a formula is $0 < x < 0.6$, when $0.2 < y \leq 1.3$ and Me are Ti, V, and Fe and $0 < x < 0.5$ and Me are Mn, Grating constant a_0 which has a crystal structure of a hexagonal system and is identified from an X diffraction figure 2.83–2.89 Å, When c_0 is an anode which is 14.15–14.31 Å, the range of y is $0.2 < y < 1.0$, Me(s) are Ti, V, and Fe and $0 < x < 0.5$ and Me are Mn, by $0 < x < 0.6$. At the time of $1.0 \leq y \leq 1.3$, when Me(s) are Ti, V, and Fe and $0 < x < 0.5$ and Me are Mn, active material material which is $0.01 \leq x \leq 0.4$ is used for an anode.

[0009]Especially in chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, Me is Mn, The number of mols in [x and y] a formula is expressed with $1.0 \leq y \leq 1.3$ and $0.01 \leq x \leq 0.4$, Grating constant a_0 is 2.87–2.89 Å, and c_0 is 14.15–14.25 Å, If intensity ratio (006)/(101) of a diffraction peak of a field and (101) a field which a Miller index of a hexagonal system shows (006) uses less than 0.60 and positive active material whose sizes of unit cell volume are 101–103 (Å³), the still better characteristic will be obtained.

[0010]In chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, Me is Mn, The number of mols in [x and y] a formula $1.0 \leq y \leq 1.3$ and the above-mentioned multiple oxide expressed with $0.01 \leq x \leq 0.4$, nickel (OH)₂ equivalent to the number of atomic mols of nickel which a manganic acid ghost or hydroxide equivalent to the number of atomic mols of Mn which x shows, and 1–x show, A LiNO_3 hydrate equivalent to one 1.1 to 1.3 times the number of Li-atom mols of this which a NiCO_3 hydrate, at least one sort of nickel compounds selected from groups of NiO, and y show, At least one sort of lithium compounds selected from groups of Li_2CO_3 and Li_2O are used as a starting material, and it compounds by air or an oxidizing atmosphere by oxygen at baking treatment temperature of 700–900 °C.

[0011]Active material material is what is expressed with chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), The number of mols in [x and y] a formula is $0.1 < x < 0.6$, when $0.2 < y \leq 1.0$ and Me are Ti and V and $0.1 < x < 0.5$ and Me are Mn and Fe, It has a crystal structure of cubic system of a Spinel structure relative, and grating constant a_0 identified from an X diffraction figure uses for an anode active material material which is 8.15–8.30 Å.

[0012]By using such a positive-active-material material, it finds out that a nonaqueous electrolyte secondary battery in which it has high battery actuation voltage, and an outstanding cycle characteristic is shown is obtained.

[0013]

[Function]The main cationic species which determine the skeletal structure with a hexagonal system of LiNiO_2 , and nickel (trivalent) have sirloin pin type electronic structure arrangement, and seven electrons are accommodated in the 3d level. By the 6th and the 7th electron of such an oxide, electronic states differ greatly. That is, since a Fermi level will fall in the subjacent orbital of two big orbits which form 3d level if piece electrons decrease in number from the 7th, when the electron conductivity by the upper part orbit with which the electron was filled selectively from the first falls or the occupancy orbit itself changes, a spin moment changes. As a result, the crystal field which influences a crystal structure changes and maintenance of the hexagonal system of the original basic skeleton depended on this becomes difficult. Therefore, when using LiNiO_2 as an anode, whenever it repeats oxidation reaction, i.e., charge operation, in charge and discharge, a crystal structure deteriorates gradually, and we are anxious about depolarization ability falling gradually. This is considered to be one factor which checks a good cycle characteristic.

[0014] Since realization of the high order oxide state which has six electrons in 3d level for the reason for the above in the time of overcharge is difficult when spinel system oxide LiNi_2O_4 using nickel is considered, for example, practicality is scarce by a very unstable substance.

[0015] When 3d level compounds nickel multiple oxide containing the transition metals Ti (formal valence electron number tetravalence) and V (formal valence electron number pentavalence) which are vacancies in this invention, Mixture-ization with the vacancy orbit of the still lower energy level which these transition metal oxides form tends to be enabled, the stable crystal field by exchange operation tends to be obtained also in charge, and it is going to improve a cycle characteristic. By compounding nickel multiple oxide in which an electron contains 3-4 Mn (formal valence electron number tetravalence - trivalent) or 5-6 Fe(s) (formal valence electron number trivalent - divalent) in 3d level, Two orbits of 3d level fulfilled by the portion which the transition metal oxide in which these mixed valence states are possible has, and the orbit of the aforementioned nickel (trivalent) are mixture-ized, An improvement of electron conductivity tends to be aimed at by formation of the band with which both metallic elements were filled selectively, the stable crystal field by exchange operation tends to be simultaneously obtained also in charge, and it is going to improve a cycle characteristic.

[0016] As for the nontransition metal which contains proposed aluminum conventionally, d orbit does not exist, and the 4d level with which Sn and In were filled exists. However, mixture-izing is difficult or because orbits differ even if an element like the former replaces. Even if replaced by the element which is an electronic state in which an energy level is higher than 3d level like the latter, high operating potential is not expectable, but in Ti, V, Mn, and Fe in which an occupancy band exists in 3d level like nickel, it can be expected that the potential which a Ni oxide shows, and the almost same potential are formed.

[0017] The multiple oxide which replaced some such nickel with various transition metal elements can form the hexagonal system of a layer system or the cubic system of spinel relative structure which shows a specific grating constant within the limits, and can also perform the composition easily.

[0018]

[Example] Hereafter, this invention is explained in accordance with a concrete example with a drawing.

[0019] (Example 1) In composition of $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), Li_2O and NiO as a substitution transition metal element as a charge of a principal member In for example, the case of a Ti system. After in the case of a TiO_2 (rutile type) and V system in the case of the V_2O_5 and Mn system mixing alpha or gamma type Fe_2O_3 in the case of a MnO_2 and Fe system so that it may become predetermined composition ratio, it fabricates to a tablet and calcinates in the 20-hour air at 850 **. After grinding and rinsing this, it dries at 110 ** and a particle with a mean particle diameter of 4 micrometers is obtained.

[0020] Next, in composition of $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), Li_2O and NiO as a substitution transition metal element as a charge of a principal member In for example, the case of a Ti system. After in the case of a TiO_2 (rutile type) and V system in the case of the V_2O_5 and Mn system mixing alpha or gamma type Fe_2O_3 in the case of a MnO_2 and Fe system so that it may become predetermined composition ratio, it fabricates to a tablet and calcinates in the 20-hour air at 800 **. After grinding and rinsing this, it dries at 110 ** and a particle with a mean particle diameter of 5 micrometers is obtained.

[0021] When y is set to 0.1, 1.0, 1.3, and 1.5 among the obtained samples, the result of the grating constant computed from the X diffraction figure of the multiple oxide which has the presentation corresponding to various x values is shown in drawing 1 - drawing 6.

[0022] The grating constant of the multiple oxide of the hexagonal system expressed with $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe) so that drawing 1 - drawing 4 may show, So that 2.83-2.89, and c_0 may understand a_0 from drawing 5 and drawing 6 at 14.15-14.31, and the appearance, As for the grating constant of the multiple oxide of the cubic system expressed with

$\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), a_0 was set to 8.15–8.30.

[0023] In order to choose the optimum value of such positive active material, the voltage width which performs the potential scan of a sample pole and forms the peak current value of cathode response current and the half the price of a peak current waveform was examined. The composition of a sample electrode fills up the electrode of 8-cm^2 with the positive electrode mixture mixed so that positive active material, acetylene black, and a fluoro-resin system binder might be set to 7:1.5:1.5 by a weight ratio, the counter electrode Li and a reference pole — another Li and an electrolysis solution — the mixed solvent of ethylene carbonate and the diethylene carbonate 1:1 — LiPF_6 1mol/l. — it was considered as the dissolved solution and the scan speed was performed in 3.1V–4.5V by 2 mV/s.

[0024] The peak current value of the cathode response current corresponding to x values each when y is set to 1.0 is shown in drawing 7 and drawing 8.

[0025] In Ti, V, and Fe ($0 < x < 0.5$), in the case of Mn ($0 < x < 0.6$), the multiple oxide of the hexagonal system expressed with $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe) that drawing 7 shows is good, but. In the case of Mn ($0.01 \leq x \leq 0.4$), a result of the very good peak current value is especially brought. The multiple oxide of the cubic system expressed with $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe) so that drawing 8 may show on the other hand In the case of Ti and V ($0.1 < x < 0.5$). The peak current value was good at the time in Mn and Fe ($0.1 < x < 0.6$).

[0026] Next, when referred to as $x = 0.2$ in the range of x value which shows the good characteristic with a hexagonal system, the peak current value of the cathode response current over various y is shown in drawing 9.

[0027] y is missing from 0.2–1.5, and the characteristic of not less than 70 mA is shown so that drawing 9 may show, but it is especially the best at 1.0–1.3. Also when y is 1.5, it is good, but since the tendency for superfluous Li which is not kept for a reaction to remain in an anode begins to appear, it is considered to be good to be referred to as 1.3 as a y value in this case. The sample by which y was compounded by 0.1 resulted in reducing a cathode peak current value by half. A good synthetic condition compounds the lower limit of y by 0.2 from this, and compounds upper limit by 1.3.

[0028] Although not shown in a figure, the sample by which y was compounded with cubic system 0.1 also resulted in reducing a cathode peak current value by half. A composition top is difficult for doping Li which compounding by 0.2 is good as for the lower limit of y, and exceeds 1.0 also in this case. As for y, ($0.2 < y \leq 1.0$) is considered to be one of the optimal conditions from such a result.

[0029] Next, the average value of voltage width is shown in drawing 10 and drawing 11. when the average value of voltage width belongs to the range of the above-mentioned x value from these figures, minimum upper limit is set to 3.85V–4.03V — about — it is realized as positive active material which has the high tension of 4V system.

[0030] From the above result, in the case of a hexagonal system, ($0.2 < y \leq 1.3$) divides y on optimal-synthesis conditions, and when a substitution transition metal element is Mn, $1.0 \leq y \leq 1.3$ is considered to be still better conditions. The grating constant of the crystal belonging to the limited range of this x and y, The result of the aforementioned cathode peak current measurement and the range of a in all a_0 are set to 2.83 to 2.89, and c_0 is set to 14.15 to 14.31, When especially a substituted element is Mn, the range of a_0 equivalent to the composition range of $0.01 \leq x \leq 0.4$ is set to 2.87 to 2.89, c_0 is set to 14.15 to 14.25, and the still better characteristic is obtained in this field.

[0031] On the other hand, in the case of cubic system, y is considered that ($0.2 < y \leq 1.0$) is optimal-synthesis conditions. The result of the aforementioned cathode peak current measurement and the range of a in all a_0 are set to 8.15 to 8.30, and, as for the grating constant of the crystal belonging to the limited range of this x and y, the good characteristic is obtained in this field.

[0032]Next, especially a hexagonal system explains the manufacturing method of $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, the range $0.01 \leq x \leq 0.4$ of x and y , $1.0 \leq y \leq 1.3$) which was the fitness of the characteristic.

[0033](Example 2) Chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ of a hexagonal system belongs to the space group R3m. Many researchers are considering the relation of a crystal structure and y value. for example, a pure nickel series without a substitution substance — J.B. Goodenough and others (J. Phys.Chem.Solids 5 (1958) 107) is presupposing that there is an almost negative straight-line relation the cell body product as a hexagonal rhombohedron cell, and the relation of y value. That is, a cell body product decreases with the increase in y value. J.R. Dawn and others (Solid State Ionics 44 (1990) 87) computes the diffraction-peak-intensity ratio (it is described as the following I) of a field to the Miller-index (101) side (006) identified from the X diffraction figure of this crystal structure. The following conclusions are drawn together with the result of previous Goodenough and others. That is, I and a rhombohedron cell body product are mutually positioned as an increasing function, and I and y value are conversely expressed as a negative function. As for this, I decreases with the increase in y value. I in $y=1$ is about 0.5 in the report.

[0034]From this, the diffraction-peak-intensity ratio I is positioned as an important crystal parameter which shows the character of a crystal structure.

[0035]This invention persons repeated examination wholeheartedly so that they may find out relation with the influence which it has on such a report result and electrochemical characteristics, and also a synthetic starting material.

[0036]For example, it adjusts so that it may become a prescribed composition ratio by using MnO_2 as a starting material as Li_2O , NiO , and quality of an additive as the synthesizing method of a principal member described in Example 1, i.e., a charge, and I of a sample and the relation of a cathode peak current value which were compounded in a 20-hour air atmosphere at 850 ** are shown in drawing 12. As shown in a figure, I followed on increasing, and the cathode peak current value decreased and is inactivated. It turns out that not less than 80 mA of current values are acquired, and I is in an active state or less by 0.6.

[0037]Next, the relation between I and a grating constant is shown in drawing 13 and drawing 14. As shown in a figure, I follows grating constant a_0 and c_0 on increasing, and the grating constant is large rapidly. I from which not less than 80 mA of cathode peak current values which were acquired by drawing 12 are acquired in the 0.6 or less range a grating constant. It has turned out that it is within the range of $2.87 < a_0 < 2.89$ and $14.15 < c_0 < 14.25$, and agrees with the range which electrochemical activity and crystal parameter explained in Example 1. That is, if it is the sample that the compound multiple oxide fills a diffraction-peak-intensity ratio $(006) / (101) < 0.6$, the information that it is moreover the range of grating constant $2.87 < a_0 < 2.89$ and $14.15 < c_0 < 14.25$ will be electrochemically acquired in activity. Since the sample a_0 shows 2.87 or less and c_0 indicates 14.15 or less to be was not able to be obtained by the ability not to compound it on an experiment about the lower limit of grating constant a_0 and c_0 , it determined based on this fact.

It turned out that y value in case I is 0.6 is 1.02 as a result of a chemical analysis.

[0038]Next, the relation between hexagonal unit cell volume and I value is shown in drawing 15. Calculation of unit cell volume was computed based on the grating constant. As a result, I value shows 0.6 or less in 101-103 (\AA^3), and it can expect to be activity electrochemically.

[0039]A lattice body product was not able to compound experimentally about 101 or less sample.

(Example 3) The manufacturing method which compounds the positive active material which has such a crystal parameter is explained concretely. The lithium compound used as the charge of a synthetic start material Li_2O , Li_2O_2 . They are mentioned by Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , a LiNO_3 hydrate, LiI , $\text{Li}(\text{OH})$ hydrate, etc., and a nickel compound, NiO , $\text{nickel}(\text{NO}_3)_2$, a NiCO_3 hydrate, $\text{nickel}(\text{OH})_2$, NiSO_4 , $\text{nickel}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ hydrate, etc. are mentioned, and, as for a manganese compound, MnO_2

and $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$, γMnOOH , etc. are mentioned.

[0040] However, when Li_2O_2 , LiI , and $\text{Li}(\text{OH})$ hydrate were used as a starting material among the above-mentioned lithium compounds, it was difficult for grating constant a_0 to become 2.89 or more, and for I value to become 0.6 or more, and to obtain positive active material with the target crystal structure.

[0041] When $\text{nickel}(\text{NO}_3)_2$ and NiSO_4 were used as a starting material among the above-mentioned nickel compounds in a similar manner, it was difficult for grating constant a_0 to become 2.89 or more, and for I value to become 0.6 or more, and to obtain positive active material with the target crystal structure too.

[0042] (Example 4) x of chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ and y explain the synthetic method of the active material which makes basic composition $x=0.01$ and $y=1.0$.

[0043] (Table 1) is a synthetic example at the time of using the lithium compound of the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry. The manganese compound to be used was made into manganese dioxide, and manganese dioxide of the number of Mn atom mols of the amount of stoichiometry which x value shows was used. In composition, the specified quantity of a lithium compound, manganese dioxide, and a nickel compound is mixed, pressing is carried out by 3 t of total pressure by a 1g unit, and a tablet is obtained. With the combustion boat, this was processed by an air atmosphere for the calcination temperature of 850 **, and 20 hours. After grinding and rinsing this, it dries at 110 ** and a particle with a mean particle diameter of 4 micrometers is obtained.

[0044]

[Table 1]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li_2O	NiO	2.8911	14.2552	0.62
Li_2O	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2.8910	14.2553	0.62
Li_2O	NiCO_3 水和物	2.8910	14.2555	0.62
LiNO_3 水和物	NiO	2.8901	14.2549	0.61
LiNO_3 水和物	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2.8903	14.2548	0.61
LiNO_3 水和物	NiCO_3 水和物	2.8902	14.2546	0.61
Li_2CO_3	NiO	2.8911	14.2553	0.63
Li_2CO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2.8912	14.2555	0.62
Li_2CO_3	NiCO_3 水和物	2.8914	14.2555	0.62

[0045] (Table 2) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.1 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0046]

[Table 2]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8899	14.2442	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8900	14.2443	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8897	14.2444	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8891	14.2449	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8885	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8891	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8894	14.2445	0.59

[0047](Table 3) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.3 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0048]

[Table 3]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8897	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8890	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8883	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

[0049](Table 4) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.5 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0050]

[Table 4]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8896	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8891	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2447	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

[0051]although I value becomes 0.60 or more and the lithium compound which should be added cannot expect the good characteristic from the above result in the case of stoichiometry — 1.1— of stoichiometry — if it adds 1.5 times, I value becomes 0.6 or less and can expect the good characteristic.

[0052]Although the details of the reason as for which beyond stoichiometry must add Li are still unknown now, they are imagined to be a thing resulting from the ease of carrying out of the thermal diffusion of Li. In the 1.3 times [1.1 to] as many ranges, crystallinity is in a development process and is considered that dissolution into the solid phase of Li has taken place. However, in 1.3 or more times, change is hardly accepted, but dissolution into the solid phase of Li does not take place easily, and is becoming. When the lithium compound of 1.3 times or more is added, since the excessive lithium compound which was not kept for a reaction at the time of polar-plate composition remains and corrosive action is brought to a positive pole collector, it is fault. When Li₂O and NiO are used as a starting material, for example, as a result of analyzing y value when it was considered as actual size, 1.1, and 1.3 or 1.5 times to Li stoichiometry, it is set to 0.93, 0.99, and 1.08 and 1.08, respectively, and superfluous Li compound addition is required to the amount of stoichiometry.

[0053]As for the lithium compound which should be added from such an experimental result and a viewpoint of the quality control at the time of manufacture, it is desirable to consider it as 1.1 to 1.3 times to stoichiometry.

[0054](Example 5) x of chemical formula Li_ynickel_{1-x}Mn_xO₂ and y explain the synthetic method of the active material which makes basic composition x= 0.4 and y= 1.0.

[0055](Table 5) is a synthetic example at the time of using the lithium compound of the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry. Other synthetic conditions presuppose that it is the same as that of Example 4.

[0056]

[Table 5]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8930	14.2551	0.61
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8931	14.2553	0.61
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8930	14.2554	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8932	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2546	0.61
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8931	14.2553	0.62
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2555	0.61
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2554	0.61

[0057](Table 6) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.1 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0058]

[Table 6]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8889	14.2440	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8885	14.2442	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8875	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8870	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2445	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8894	14.2445	0.59

[0059](Table 7) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.3 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0060]

[Table 7]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2439	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8880	14.2445	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2447	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2346	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2444	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

[0061](Table 8) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.5 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0062]

[Table 8]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2438	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8877	14.2442	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2441	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8877	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2446	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2345	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2443	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8892	14.2443	0.58

[0063]As for the lithium compound which should be added like previous Example 4 from the above result, 1.1 to 1.3 times are desirable to stoichiometry.

[0064](Example 6) x of chemical formula Li_ynickel_{1-x}Mn_xO₂ and y explain the synthetic method of the active material which makes basic composition x= 0.01 and y= 1.3.

[0065](Table 9) is a synthetic example at the time of using the lithium compound of the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry. Other synthetic conditions presuppose that it is the same as that of Example 5.

[0066]

[Table 9]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8791	14.1995	0.59
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8791	14.1990	0.60
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8793	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8792	14.1993	0.60
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8793	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8794	14.1991	0.60
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8792	14.1992	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8792	14.1994	0.61
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8792	14.1992	0.60

[0067](Table 10) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.1 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0068]

[Table 10]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8744	14.1955	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1953	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8736	14.1950	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8741	14.1952	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1955	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8743	14.1952	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8743	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8744	14.1952	0.59

[0069](Table 11) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.3 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0070]

[Table 11]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1951	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8734	14.1952	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8739	14.1951	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8741	14.1954	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8743	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1951	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

[0071](Table 12) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.5 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0072]

[Table 12]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1951	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8734	14.1952	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8737	14.1951	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8741	14.1953	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8742	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1950	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

[0073]Although the lithium compound which should add from the above result in the case of y=1.3 is good also at stoichiometry, 1.1 to 1.3 times are preferably desirable.

[0074](Example 7) x of chemical formula Li_ynickel_{1-x}Mn_xO₂ and y explain the synthetic method of the active material which makes basic composition x= 0.4 and y= 1.3.

[0075](Table 13) is a synthetic example at the time of using the lithium compound of the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry. Other synthetic conditions presuppose that it is the same as that of Example 5.

[0076]

[Table 13]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8800	14.2003	0.59
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8799	14.1996	0.60
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8799	14.1999	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8800	14.1998	0.60
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8801	14.2001	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8802	14.2001	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8802	14.1997	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8804	14.1997	0.60
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8804	14.1996	0.59

[0077](Table 14) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.1 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0078]

[Table 14]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1992	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8761	14.1990	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8768	14.1989	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8761	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8763	14.1991	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

[0079](Table 15) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.3 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0080]

[Table 15]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1990	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

[0081](Table 16) is a synthetic example at the time of using a lithium compound 1.5 times the number of Li-atom mols of the amount of stoichiometry which above-mentioned x and y show, and the nickel compound of the number of Ni-atoms mols of the amount of stoichiometry.

[0082]

[Table 16]

Li 化合物	Ni 化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1989	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8759	14.1988	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.57
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1989	0.58

[0083]Although the lithium compound which should be added like previous Example 6 from the above result may be as stoichiometry, 1.1 to 1.3 times are preferably desirable.

[0084]As the above example explained, in composition of chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, x in a formula and the number of mols of y are $1.0 \leq y \leq 1.3$ and $0.01 \leq x \leq 0.4$. At least one sort out of the nickel compound equivalent to the number of atomic mols of nickel which manganese dioxide equivalent to the number of atomic mols of Mn which x shows, and 1-x show, NiO, nickel (OH)₂, and NiCO₃. If at least one 850 ** sort is calcinated in the air for 20 hours out of the lithium compound equivalent to one 1.1 to 1.3 times the number of Li-atom mols of this which y shows, Li₂O, LiNO₃, and Li₂CO₃. Grating constant a_0 will be 2.87-2.89 Å, c_0 will be 14.15-14.25 Å, and 0.6 or less crystal parameter is obtained for I value.

[0085]It is good also as a charge of a synthetic start material combining 2 or three sorts by the group of the above-mentioned lithium or a nickel compound. Although Examples 4-7 did not show, even if Li₂SO₄ is used as a lithium compound and it uses nickel(C₂H₃O₂)₂ hydrate as a nickel compound, the same result as said starting material is obtained.

[0086]However, at the former, by the latter, thermally, since it is unstable, generating of sulphurous gases cannot say that it is not necessarily good from a viewpoint of obtaining the

positive electrode material where a manufacture top or quality was stabilized.

[0087]Although calcination temperature is considering it as 850 °C in this example, since [with large half breadth of a crystal] a degree of crystallinity becomes low, below 700 °C, crystal structure degradation of the active material at the time of charge and discharge takes place easily. This brings an adverse effect to the cycle characteristic of a cell. Since there is a tendency for diffusion into the solid phase of Li to be restricted, Li doped quantity cannot be enough controlled by a low temperature region, either.

[0088]Conversely, although there are few problems on a crystal structure above 900 °C, since crystal growth is stable near 800 °C, there is no meaning made into an elevated temperature not much. Therefore, as for calcination temperature, it is desirable to process within the range of 700-900 °C.

[0089]It is important to perform calcination by an oxidizing atmosphere. In hypoxia, since the places which carry out the trap of the Li ion decrease in number, Li doped quantity to a crystal decreases, and the tendency for I value to become large as a result appears. In such a state, an activity active material becomes is hard to be obtained electrochemically. Therefore, it is desirable for it to be necessary to perform baking treatment in the atmosphere which hypoxia can avoid, and to compound by air or oxygen environment.

[0090](Example 8) In order to evaluate the cycle characteristic at the time of using for a cell the positive active material obtained next, the cylindrical shape cell was made as an experiment and examined.

[0091]Mixed the positive-active-material 100 above-mentioned weight section, acetylene black 4 weight section, graphite 4 weight section, and fluoro-resin system binder 7 weight section, considered it as positive electrode mixture, carboxymethyl cellulose solution was made suspended, and it was made paste state. Both sides of aluminum foil were plastered with this paste, and it rolled after desiccation, and was considered as the polar plate.

[0092]The negative electrode mixed fluoro-resin system binder 10 weight section to carbon material 100 weight section which calcinated corks, made carboxymethyl cellulose solution suspended to it, and was made into paste state at it. And both sides of copper foil were plastered with this paste, and it rolled after desiccation, and was considered as the negative electrode plate.

[0093]Drawing of longitudinal section of the cylindrical shape cell which used and constituted these polar plates is shown in drawing 16. The composition of the cell attached the lead to positive [band-like] and each negative electrode plate, and stored it in winding and a cell case spirally via the separator made from polypropylene. What carried out specified quantity pouring and obturated this was made the electrolysis solution with the testing cell using what dissolved lithium perchlorate in the isochore product mixed solvent of propylene carbonate and ethylene carbonate at a rate of 1 mol/l.

[0094]In this drawing 16, the cell case into which 1 processed the stainless steel plate of organic electrolysis-proof acidity or alkalinity, the obturation board with which 2 provided the safety valve, and 3 show insulating packing. 4 is a group of electrode, and an anode board and a negative electrode plate are spirally wound via a separator, and it is stored in the case. And from the above-mentioned anode, the positive electrode lead 5 is pulled out and it is connected to the obturation board 2, and from the negative electrode, the negative electrode lead 6 is pulled out and it is connected to the pars basilaris ossis occipitalis of the cell case 1. 7 is provided in the vertical section of the group of electrode 4 with the insulating ring, respectively.

[0095]The constant-current charge test was done for these testing cells at ordinary temperature up to 50 cycles under the conditions of 100 mA of charge and discharge currents, the charge final voltage 4.1V, and the discharge final voltage 3.0V.

[0096]The relation between the service capacity per unit weight at the time of using the positive electrode material with which y is equivalent to 1.0 among positive active material, and x is equivalent to 0.2, and the number of cycles is shown in drawing 17. The solid line showed in the figure the result of the sample (LiNiO_2) which is equivalent to $y=1.0$ and $x=0$ for comparison.

[0097]Even if the positive active material which replaced some nickel by one element of Ti, V,

Mn, and Fe was any of a hexagonal system and cubic system, its service capacity was better than an initial cycle to LiNiO_2 , and a good result was brought also with the subsequent cycle characteristic so that drawing 17 might show. Although not shown here, When the numbers of mols in [x and y] a formula are $0.2 < y \leq 1.3$, Ti, V, and Fe in the multiple oxide of the hexagonal system expressed with $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me is Ti, V, Mn, or Fe) described previously ($0 < x < 0.5$), In the case of Mn ($0 < x < 0.6$). When the numbers of mols in [x and y] a formula are $0.2 < y \leq 1.0$, Ti, and V in the multiple oxide of the cubic system similarly expressed with $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (Me is Ti, V, Mn, or Fe) ($0.1 < x < 0.5$), The same result was obtained even if it used the positive active material which was limited in Mn and Fe ($0.1 < x < 0.6$).

[0098]

[Effect of the Invention]As mentioned above, in this invention, it is $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me is Ti, V, Mn, or Fe) at positive-active-material material so that clearly, x in case x in case the inside y of a formula is $0.2 < y \leq 1.3$ and Me(s) are Ti, V, and Fe is ($0 < x < 0.5$) and Mn by $0 < x < 0.6$. y is $1.0 \leq y \leq 1.3$, $0.01 \leq x \leq 0.4$, or $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (Me is Ti, V, Mn, or Fe) preferably, When x in case y in a formula is $0.2 < y \leq 1.0$ and Me(s) are Ti and V is $0.1 < x < 0.5$, Mn, and Fe, $0.1 < x < 0.6$ is used.

Therefore, the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in the cycle characteristic can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]figure (in the case of $y=0.1$ and 1.0) in which Me shows the grating constant of the hexagonal system of Ti and V by $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

[Drawing 2]figure (in the case of $y=1.3$ and 1.5) in which Me shows the grating constant of the hexagonal system of Ti and V by $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

[Drawing 3]figure (in the case of $y=0.1$ and 1.0) in which Me shows the grating constant of the hexagonal system of Mn and Fe by $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

[Drawing 4]The figure in which Me shows the grating constant of the hexagonal system of Mn and Fe by $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (in the case of $y=1.3$ and 1.5)

[Drawing 5]The figure in which Me shows the grating constant of the cubic system of Ti and V by $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (in the case of $y=0.1$ and 1.0)

[Drawing 6]The figure in which Me shows the grating constant of the cubic system of Mn and Fe by $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (in the case of $y=0.1$ and 1.0)

[Drawing 7]The figure showing the cathode current peak value of $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

[Drawing 8]The figure showing the cathode current peak value of $\text{Li}_y\text{nickel}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$

[Drawing 9]The figure showing the cathode current peak value of $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

[Drawing 10]The figure showing the average value of the voltage width of cathode peak current

[Drawing 11]The figure showing the average value of the voltage width of cathode peak current

[Drawing 12]The figure showing the relation of the cathode peak current and diffraction-peak-intensity ratio $I(006)/(101)$

[Drawing 13]The figure showing the relation between grating constant c_0 and the diffraction-peak-intensity ratio $I(006)/(101)$

[Drawing 14]The figure showing the relation between grating constant a_0 and the diffraction-peak-intensity ratio $I(006)/(101)$

[Drawing 15]The figure showing the relation between hexagonal unit cell volume and the diffraction-peak-intensity ratio $I(006)/(101)$

[Drawing 16]Drawing of longitudinal section of the cylindrical shape cell in the example of this invention

[Drawing 17]The figure showing the relation of service capacity and a cycle characteristic

[Description of Notations]

1 Cell case

2 Obturation board

3 Insulating packing

4 Group of electrode

5 Positive electrode lead

6 Negative electrode lead

7 Insulating ring

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Active material material is what is expressed with chemical formula $\text{Li}_y\text{nickel}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (however, Me Ti, V, Mn, or Fe), The number of mols in [x and y] a formula is $0 < x < 0.6$, when $0.2 < y \leq 1.3$ and Me are Ti, V, and Fe and $0 < x < 0.5$ and Me are Mn, An anode whose grating constant a_0 which has a crystal structure of a hexagonal system and is identified from an X diffraction figure is 2.83–2.89 Å and whose c_0 is 14.15–14.31Å, A nonaqueous electrolyte secondary battery which comprised a negative electrode which consists of either of the carbon materials which intercalated lithium, a lithium alloy, or lithium, and nonaqueous electrolyte.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283076

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数9(全 26 頁)

(21)出願番号 特願平4-90529

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(31)優先権主張番号 特願平4-22291

(32)優先日 平4(1992)2月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 原口 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

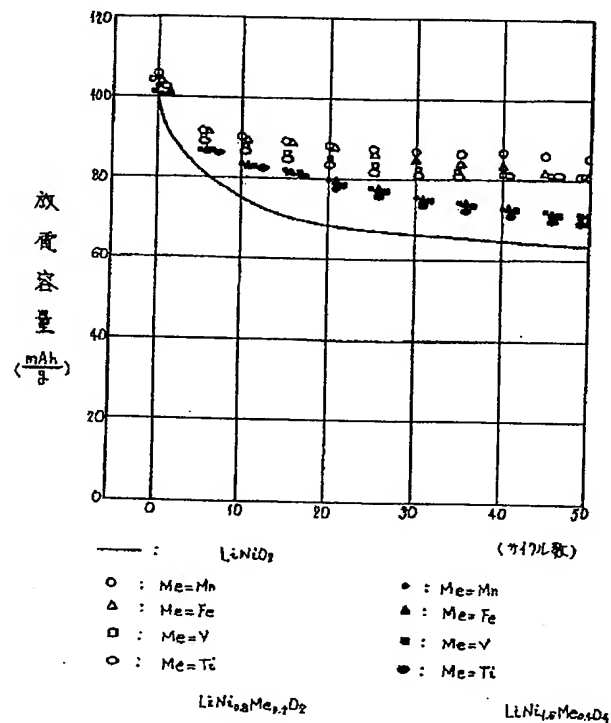
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその正極活物質の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ (但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか) で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合は $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数a₀が2.83~2.89 Å、c₀が14.15~14.31 Åである正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成される。

【効果】 サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$

(但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合は $0 < x < 0.6$ 、

5、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が $2.83 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項2】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$

(但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y < 1.0$ 、MeがTi, V, Feの場合は $0 < x < 0.6$ 、

5、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が $2.83 \sim 2.88 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項3】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$

(但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合は $0 < x < 0.6$ 、

5、MeがMnの場合は $0.01 \leq x \leq 0.4$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が $2.83 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【請求項4】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ においてMeがMnにおいて、格子定数 a_0 が $2.87 \sim 2.89 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14.15 \sim 14.25 \text{ \AA}$ であり、六方晶系のミラー指数が示す(006)面および

(101)面の回折ピークの強度比(006)/(101)が0.60以下である正極を用いることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ においてMeがMnであって、六方晶が示す単位格子体積の大きさが $101 \sim 103 (\text{ \AA}^3)$ である正極を用いることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_2$ においてMeがMnで、式中x, yのモル数が $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表されるものであって、xが示すMnの原子モル数に相当するマンガン酸

化物もしくは水酸化物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 水和物、 NiO の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物とyが示す $1.1 \sim 1.3$ 倍のLi原子モル数に相当する LiNO_3 水和物、 Li_2CO_3 、 Li_2O の群の中から選ばれた少なくとも1種のリチウム化合物を出発物質とし、焼成処理温度 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で酸化雰囲気中で合成することを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

10 【請求項7】化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_y\text{O}_2$ である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気が空気であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項8】化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_y\text{O}_2$ である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気が酸素であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

20 【請求項9】活物質材料が化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Me}_y\text{O}_4$ (但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y \leq 1.0$ 、MeがTi, Vの場合は $0.1 < x < 0.5$ 、MeがMn, Feの場合は $0.1 < x < 0.6$ で、スピネル構造類縁の立方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が $8.15 \sim 8.30 \text{ \AA}$ である正極と、リチウム、リチウム合金あるいはリチウムをインターカレートした炭素材料のいずれかからなる負極と、非水電解液とから構成された非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム複合酸化物を正極の活物質材料に用いた電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

40 【0003】上記の要望を満たす正極活物質材料としてリチウムをインターカレートおよびデインターカレートすることのできる層状化合物、例えば $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (但し $0 \leq x < 1$) (米国特許第4302518号明細書)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (特開平2-40861号公報)あるいは $\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (但し $0 < x \leq 0.75$ 、 $y \leq 1$) (特開昭63-299056号公報)などのリチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物(以下、リチウム複合酸化物と記す)が提案された。そのほ

か、 A, M, N, O_2 (但しAはアルカル金属、Mは遷移金属、NはAl, In, Snの中の少なくとも1種で $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.10$) (特開昭62-90863号公報)の複合酸化物や、 Li, M, N, O_2 (但しMは遷移金属の少なくとも1種、Nは非遷移金属の少なくとも1種で $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 \leq z \leq 0.10$)を主活物質、リチウム・銅複合酸化物を副活物質とする提案(特開平4-22066号公報)などがあった。

【0004】そしてこれらの活物質材料を用いて4V級の放電電圧をもった高エネルギー密度の二次電池の具体化開発が進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ここで $Li_{1-x}Ni_xO_2$ (但し $0 \leq x < 1$) (以下、 $LiNiO_2$ と記す)は、リチウムに対し4V以上の電位を示し、正極活物質として用いると高エネルギー密度を有する二次電池が実現できる。しかし、その充放電特性は、サイクル初期で100mAh/g以上の放電容量が得られるが、サイクル数の増加にともなって充放電特性が劣化し、50サイクル数では初期容量の65%にまで低下し、良好なサイクル特性が得られないという課題があった。

【0006】このような課題に対し、上記式で表された組成のうち、遷移金属としてニッケルを用い、その一部を非遷移金属であるインジウム、アンモニウム、スズなどで置換した複合酸化物を合成し、正極活物質を改良することにより優れた電池としてのサイクル特性が得られるという提案がなされている。

【0007】しかし、上記のような元素でニッケルの一部を置換したリチウム複合酸化物は、放電電圧が低くなる傾向があり、本来要望されている高電圧、高エネルギー密度という特徴を減ずる結果となる。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、化学式 $Li_{1-x}Ni_xMe_yO_2$ (但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合は $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合は $0 < x < 0.6$ で、六方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が2.83~2.89Å、 c_0 が14.15~14.31Åである正極であり、yの範囲が $0.2 < y < 1.0$ の時、MeがTi, V, Feの場合 $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合 $0 < x < 0.6$ で、また、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ の時、MeがTi, V, Feの場合 $0 < x < 0.5$ 、MeがMnの場合 $0.01 \leq x \leq 0.4$ である活物質材料を正極に用いるものである。

【0009】特に、化学式 $Li_{1-x}Ni_xMe_yO_2$ においてMeがMnであって、式中x, yのモル数が $1.0 \leq$

$y \leq 1.3$, $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表され、格子定数 a_0 が2.87~2.89Å、 c_0 が14.15~14.25Åであり、六方晶系のミラー指数が示す(006)面および(101)面の回折ピークの強度比(006)/(101)が0.60以下、また単位格子体積の大きさが $101 \sim 103 (\text{\AA}^3)$ である正極活物質を用いれば、さらに良好な特性が得られる。

【0010】化学式 $Li_{1-x}Ni_xMe_yO_2$ においてMeがMnであって、式中x, yのモル数が $1.0 \leq y \leq$

1.3, $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表される上記複合酸化物は、xが示すMnの原子モル数に相当するマンガン酸化物もしくは水酸化物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃水和物、NiOの群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物とyが示す1.1~1.3倍のLi原子モル数に相当するLiNO₃水和物、Li₂CO₃、Li₂Oの群の中から選ばれた少なくとも1種のリチウム化合物を出発物質とし、焼成処理温度700~900℃で空気または酸素による酸化雰囲気中で合成するものである。

【0011】また、活物質材料が化学式 $Li_{1-x}Ni_xMe_yO_2$ (但しMeはTi, V, Mn, Feのいずれか)で表されるものであって、式中x, yのモル数は $0.2 < y \leq 1.0$ 、MeがTi, Vの場合は $0.1 < x < 0.5$ 、MeがMn, Feの場合は $0.1 < x < 0.6$ で、スピネル構造類縁の立方晶系の結晶構造をもち、X線回折図から同定される格子定数 a_0 が8.15~8.30Åである活物質材料を正極に用いたものである。

【0012】このような正極活物質材料を用いることにより、高い電池作動電圧をもち、優れたサイクル特性を示す非水電解液二次電池が得られることを見出したものである。

【0013】

【作用】六方晶系を持つ $LiNiO_2$ の骨格構造を決定する主なカチオン種、Ni(3価)はロースピンの電子構造配置を有しており、その3d準位には7個の電子が収容されている。このような酸化物の6番目と7番目の電子では電子状態が大きく異なる。すなわち7番目から一個電子が減ると3d準位を形成する大きな二つの軌道の下方向軌道にフェルミレベルが下がるため、もともと部分的に電子が満たされていた上方軌道による電子伝導性が低下したり、占有軌道自身に変化することにより、スピンモーメントが変化する。この結果、結晶構造を左右する結晶場が変化し、これによる元の基本骨格の六方晶系の維持が困難になる。したがって、 $LiNiO_2$ を正極とする場合、充放電の中で酸化反応すなわち充電操作を繰り返す毎に結晶構造が徐々に劣化し、減極能が次第に低下していくことが懸念される。これが良好なサイクル特性を阻害する一つの因子と考えられる。

【0014】また、たとえばNiを用いたスピネル系酸

化物 LiNi_2O_4 を考えた場合、過充電時では上記理由により3d準位に6個の電子を持つ高次酸化物状態の実現が困難であるため、極めて不安定な物質で実用性が乏しい。

【0015】本発明では、3d準位が空位である遷移金属Ti(形式価電子数4価)、V(形式価電子数5価)を含むNi複合酸化物を合成することにより、これら遷移金属酸化物が形成するさらに低いエネルギー準位の空位軌道との混成化を可能とし、充電においても交換作用による安定な結晶場を得てサイクル特性を改善しようとするものである。また、3d準位に電子が3~4個のMn(形式価電子数4価~3価)、あるいは5~6個のFe(形式価電子数3価~2価)を含むNi複合酸化物を合成することにより、これら混合原子価状態が可能な遷移金属酸化物が有する部分に満たされた3d準位の二つの軌道と前記のNi(3価)の軌道とが混成化され、両金属元素の部分的に満たされたバンドの形成で電子伝導性の改善を図り、同時に充電においても交換作用による安定な結晶場を得てサイクル特性を改善しようとするものである。

【0016】従来、提案されていたAlを含む非遷移金属はd軌道が存在せず、またSn、Inは満たされた4d準位が存在する。しかし、前者のような元素で置換しても軌道が異なることで混成化が困難であったり、後者のような3d準位よりもエネルギー準位の高い電子状態である元素で置換されても高い作動電圧が期待できないが、占有バンドがNiと同様3d準位に存在するTi、V、Mn、Feでは、Ni酸化物が示す電位とほぼ同様の電位を形成すると期待できる。

【0017】このようなNiの一部を種々の遷移金属元素で置換した複合酸化物は、特定の範囲内の格子定数を示す層構造の六方晶系あるいはスピネル類縁構造の立方晶系を形成することが可能であり、その合成も容易に行える。

【0018】

【実施例】以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0019】(実施例1) $\text{Li}, \text{Ni}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_2$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)の合成に当たっては、例えば主材料として Li_2O と NiO を、置換遷移金属元素としてTi系の場合、 TiO_2 (ルチル型)、V系の場合、 V_2O_5 、Mn系の場合、 MnO_2 、Fe系の場合、 α あるいは γ 型の Fe_2O_3 を所定の組成比率になるように混合した後、錠剤に成形して850℃で20時間空气中で焼成する。これを粉砕して水洗した後、110℃で乾燥し、平均粒径4 μm の粒子を得る。

【0020】次に $\text{Li}, \text{Ni}_{2(1-x)} \text{Me}_x \text{O}_4$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)の合成に当たっては、例えば主材料として Li_2O と NiO を、置換遷移金属元素としてTi系の場合、 TiO_2 (ルチル型)、

V系の場合、 V_2O_5 、Mn系の場合、 MnO_2 、Fe系の場合、 α あるいは γ 型の Fe_2O_3 を所定の組成比率になるように混合した後、錠剤に成形して800℃で20時間空气中で焼成する。これを粉砕して水洗した後、110℃で乾燥し、平均粒径5 μm の粒子を得る。

【0021】得られた試料のうち、yを0.1, 1.0, 1.3, 1.5とした時、種々のx値に対応した組成を有する複合酸化物のX線回折図から算出した格子定数の結果を図1~図6に示す。

【0022】図1~図4からわかるように、 $\text{Li}, \text{Ni}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_2$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される六方晶系の複合酸化物の格子定数は、 a_0 が2.83~2.89、 c_0 が14.15~14.31、同様に図5、図6からわかるように、 $\text{Li}, \text{Ni}_{2(1-x)} \text{Me}_x \text{O}_4$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される立方晶系の複合酸化物の格子定数は、 a_0 が8.15~8.30となった。

【0023】これらの正極活物質の最適値を選択するため、試料極の電位走査を行ってカソード応答電流のピーク電流値およびピーク電流波形の半値を形成する電圧幅を検討した。なお試料電極の構成は、正極活物質とアセチレンブラックとフッ素樹脂系結着剤が重量比で7:1.5:1.5となるように混合した正極合剤を8 cm^2 の電極に充填し、対極Li、参照極を別のLi、電解液をエチレンカーボネートとジエチレンカーボネート1:1の混合溶媒に LiPF_6 1モル/l溶解した溶液とし、走査速度は2mV/sで3.1V~4.5Vの範囲で行った。

【0024】yを1.0とした時の各x値に対応するカソード応答電流のピーク電流値を図7、図8に示す。

【0025】図7からわかるように $\text{Li}, \text{Ni}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_2$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される六方晶系の複合酸化物はTi、V、Feの場合(0<x<0.5)、Mnの場合(0<x<0.6)で良好であるが、とりわけMnの場合(0.01≤x≤0.4)で極めて良好なピーク電流値の結果となっている。一方、 $\text{Li}, \text{Ni}_{2(1-x)} \text{Me}_x \text{O}_4$ (但しMeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される立方晶系の複合酸化物は図8からわかるようにTi、Vの場合(0.1<x<0.5)、Mn、Feの場合(0.1<x<0.6)の時、ピーク電流値が良好であった。

【0026】次に六方晶系で良好な特性を示すx値の範囲の中でx=0.2とした時、種々のyに対するカソード応答電流のピーク電流値を図9に示す。

【0027】図9からわかるようにyが0.2~1.5にかけて70mA以上の特性を示すが、特に1.0~1.3では最も良い。yが1.5の時も良好ではあるが、反応に預らない過剰のLiが正極に残存する傾向が現れ始めるため、この場合のy値としては1.3とするのが良いと考えられる。またyが0.1で合成された試

料はカソードピーク電流値は半減する結果となった。このことから y の下限値は0.2、上限値は1.3で合成するのが良好な合成条件である。

【0028】なお、図には示さなかったが、立方晶系で y が0.1で合成された試料もカソードピーク電流値は半減する結果となった。この場合も y の下限値は0.2で合成するのが良好であり、また1.0を越える Li をドープすることは合成上困難である。このような結果から y は $(0.2 < y \leq 1.0)$ が最適条件の一つと考えられる。

【0029】次に電圧幅の平均値を図10、図11に示す。これらの図より電圧幅の平均値は上記 x 値の範囲に属する場合、下限上限値が3.85V~4.03Vとなり、ほぼ4V系の高電圧を有する正極活物質として成り立つ。

【0030】以上の結果から、六方晶系の場合、 y は $(0.2 < y \leq 1.3)$ が最適合成条件でとりわけ置換遷移金属元素がMnの場合、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ がさらに良好な条件であると考えられる。また、この x 、 y の限定範囲に属す結晶の格子定数は、前記のカソードピーク電流測定の結果と合わせて a_0 の範囲が2.83から2.89、 c_0 が14.15から14.31となり、特に置換元素がMnの場合、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ の組成範囲に相当する a_0 の範囲が2.87から2.89、 c_0 が14.15から14.25となり、この領域でさらに良好な特性が得られる。

【0031】一方、立方晶系の場合、 y は $(0.2 < y \leq 1.0)$ が最適合成条件であると考えられる。また、この x 、 y の限定範囲に属す結晶の格子定数は、前記のカソードピーク電流測定の結果と合わせて a_0 の範囲が8.15から8.30となり、この領域で良好な特性が得られる。

【0032】次に六方晶系で特に特性の良好であった $Li, Ni_{1-x}Me_xO_2$ (但し x 、 y の範囲 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$)の製造法について説明する。

【0033】(実施例2)六方晶系の化学式 $Li, Ni_{1-x}Me_xO_2$ は空間群 $R\bar{3}m$ に属す。結晶構造と y 値との関連は多くの研究者が検討している。例えば、置換物質をもたない純ニッケル系六方晶の菱面体セルとしてのセル体積と y 値の関係をJ. B. グッドイナフら(J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 107)は、ほぼ負の直線関係があるとしている。すなわち、 y 値の増加にともなってセル体積は減少するというものである。また、J. R. ダーナーら(Solid State Ionics 44 (1990) 87)はこの結晶構造のX線回折図から同定されるミラー指数(101)面に対する(006)面の回折ピーク強度比(以下 I と記す)を算出し、先のグッドイナフらの結果と合わせて次のような結論を出している。すなわち、 I と菱

面体セル体積は互いに増加関数として位置づけられ、逆に I と y 値は負の関数として表される。これは、 y 値の増加にともない I が減少するものである。なお、報文中で $y=1$ における I は約0.5となっている。

【0034】このことから、回折ピーク強度比 I は、結晶構造のキャラクターを示す重要な結晶パラメーターとして位置づけられる。

【0035】本発明者らは、このような報告結果と電気化学特性に及ぼす影響、さらには合成出発物質との関連を見出すべく鋭意検討を重ねた。

【0036】例えば実施例1で述べた合成方法、すなわち主材料として Li_2O と NiO 、添加物質として MnO_2 を出発物質として所定組成比になるように調整し、850℃で20時間空気雰囲気中で合成した試料の I とカソードピーク電流値の関係を図12に示す。図からわかるように、 I が増加するに伴ってカソードピーク電流値は減少し、不活性化している。 I が0.6以下では、電流値は80mA以上得られ活性状態にあることがわかる。

【0037】次に、 I と格子定数との関係について図13、図14に示す。図からわかるように、格子定数 a_0 、 c_0 とも I が増加するに伴って格子定数は急激に大きくなっている。図12で得られたようなカソードピーク電流値が80mA以上得られる I が0.6以下の範囲では格子定数は、 $2.87 < a_0 < 2.89$ 、 $14.15 < c_0 < 14.25$ の範囲以内にあり、電気化学的な活性度と結晶パラメーターが実施例1で説明した範囲と合致することがわかってきた。すなわち、合成した複合酸化物が回折ピーク強度比 $(006)/(101) < 0.6$ を満たすような試料であれば、電気化学的に活性でしかも格子定数 $2.87 < a_0 < 2.89$ 、 $14.15 < c_0 < 14.25$ の範囲であるという情報が得られる。格子定数 a_0 、 c_0 の下限値については、 a_0 が2.87以下、 c_0 が14.15以下を示す試料を実験上合成して得ることができなかったため、この事実に基づいて決定した。なお、 I が0.6の時の y 値は化学分析の結果、1.02であることがわかった。

【0038】次に、六方晶の単位格子体積と I 値との関係について図15に示す。単位格子体積の計算は格子定数に基づいて算出した。この結果、101~103(\AA^3)の範囲で I 値が0.6以下を示し、電気化学的に活性であることが期待できる。

【0039】なお、格子体積が101以下の試料については、実験的に合成できなかった。

(実施例3)このような結晶パラメーターを有する正極活物質を合成する製造方法について具体的に説明する。合成出発材料となるリチウム化合物は、 Li_2O 、 Li_2O_2 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 $LiNO_3$ 水和物、 LiI 、 $Li(OH)$ 水和物などが挙げられ、ニッケル化合物は、 NiO 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $NiCO_3$ 水和物、 N

i (OH)₂、NiSO₄、Ni (C₂H₃O₃)₂水和物などが挙げられ、マンガン化合物はMnO₂、αMn₂O₃、γMnOOHなどが挙げられる。

【0040】しかし上記リチウム化合物のうち、Li₂O₂、LiI、Li (OH) 水和物を出発物質とした場合、格子定数a₀は2.89以上、且つI値は0.6以上となり、目的の結晶構造を有した正極活物質を得ることは困難であった。

【0041】同様に上記ニッケル化合物のうち、Ni (NO₃)₂、NiSO₄を出発物質とした場合、格子定数a₀は2.89以上、且つI値は0.6以上となり、やはり目的の結晶構造を有した正極活物質を得ることは困難であった。

【0042】(実施例4) 化学式Li_xNi_{1-y}Mn_yO₂のx、yがx=0.01、y=1.0を基本組成とする*

* 活物質の合成法を説明する。

【0043】(表1)は、上記x、yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、用いるマンガン化合物は二酸化マンガンを、x値が示す量論量のMn原子モル数の二酸化マンガンを、合成に当たっては、リチウム化合物、二酸化マンガンを、ニッケル化合物の所定量を混合し、1g単位で総圧3トンで加圧成形して錠剤を得る。これを燃焼ボートで、焼成温度850℃、20時間、空気雰囲気中で処理した。これを粉砕して水洗した後、110℃で乾燥し、平均粒径4μmの粒子を得る。

【0044】

【表1】

Li化合物	Ni化合物	格子定数a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8911	14.2552	0.62
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8910	14.2553	0.62
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8910	14.2555	0.62
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8901	14.2549	0.61
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8903	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8902	14.2546	0.61
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8911	14.2553	0.63
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8912	14.2555	0.62
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8914	14.2555	0.62

【0045】(表2)は、上記x、yが示す量論量の30※合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の※

【0046】

【表2】

Li化合物	Ni化合物	格子定数a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8899	14.2442	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8900	14.2443	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8897	14.2444	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8891	14.2449	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8885	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8891	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8894	14.2445	0.59

【0047】(表3)は、上記x、yが示す量論量の1.3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の

合成例である。

【0048】

【表3】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8897	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8890	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8883	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0049】(表4)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0050】
論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表4】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8898	14.2442	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8896	14.2443	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8896	14.2443	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8891	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2447	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2445	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0051】以上の結果から、添加すべきリチウム化合物は量論比の場合、I値が0.60以上となり良好な特性が期待できないが、量論比の1.1~1.5倍加えると、I値は0.6以下となり良好な特性が期待できる。

【0052】Liを量論比以上添加しなければならない理由の詳細は、現在まだ不明であるが、Liの熱拡散のしやすさに起因するものと推察している。1.1倍から1.3倍の範囲では、結晶性が発達過程にあり、Liの固相内への固溶が起こっていると考えられる。しかし、1.3倍以上ではほとんど変化が認められず、Liの固相内への固溶が起こりにくくなってきている。また、1.3倍以上のリチウム化合物を添加した場合、極板構成時に反応に預らなかつた余剰のリチウム化合物が残存し、正極集電体に腐食作用をもたらすので不具合である。また、例えばLi₂OとNiOを出発物質とした場合、Li量論比に対して等倍、1.1、1.3、1.5

倍とした時のy値を分析した結果、それぞれ0.93、0.99、1.08、1.08となり、量論量に対して過剰のLi化合物添加が必要である。

【0053】このような実験結果および製造時の品質管理の観点から、添加すべきリチウム化合物は量論比に対して1.1~1.3倍とすることが望ましい。

【0054】(実施例5) 化学式Li_xNi_{1-x}Mn_yO₂のx, yがx=0.4, y=1.0を基本組成とする活物質の合成法を説明する。

【0055】(表5)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例4と同一とする。

【0056】

【表5】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8930	14.2551	0.61
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8931	14.2553	0.61
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8930	14.2554	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8932	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2548	0.61
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2546	0.61
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8931	14.2553	0.62
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8933	14.2555	0.61
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8932	14.2554	0.61

【0057】(表6)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0058】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表6】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8889	14.2440	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8885	14.2442	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8881	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2447	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8875	14.2448	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8870	14.2446	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8892	14.2445	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8894	14.2445	0.59

【0059】(表7)は、上記x, yが示す量論量の 合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0060】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の 【表7】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2439	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8880	14.2445	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2442	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8878	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2447	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2346	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2443	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8891	14.2444	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8893	14.2444	0.59

【0061】(表8)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0062】
 論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表8】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	I
Li ₂ O	NiO	2.8887	14.2438	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8877	14.2442	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8877	14.2441	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8877	14.2446	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8874	14.2446	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8869	14.2345	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8890	14.2442	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8890	14.2443	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8892	14.2443	0.58

【0063】以上の結果から、先の実施例4と同様、添加すべきリチウム化合物は量論比に対して1.1~1.3倍が望ましい。

【0064】(実施例6)化学式Li_xNi_{1-x}Mn_yO₂のx, yがx=0.01, y=1.3を基本組成とする活物質の合成法を説明する。

【0065】(表9)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例5と同一とする。

【0066】

【表9】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li ₂ O	NiO	2.8791	14.1995	0.59
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8791	14.1990	0.60
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8793	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8792	14.1993	0.60
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8793	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8794	14.1991	0.60
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8792	14.1992	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8792	14.1994	0.61
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8792	14.1992	0.60

【0067】(表10)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0068】
 論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表10】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li ₂ O	NiO	2.8744	14.1955	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1953	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8736	14.1950	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8741	14.1952	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1955	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8743	14.1952	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8743	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8744	14.1952	0.59

【0069】(表11)は、上記x, yが示す量論量の ※ 合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0070】
 論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の※ 【表11】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_0	c_0	l
Li ₂ O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1951	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8734	14.1952	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8739	14.1951	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8741	14.1954	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8743	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1951	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

【0071】(表12)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0072】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表12】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8732	14.1952	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8735	14.1951	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8734	14.1952	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8737	14.1951	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8741	14.1953	0.57
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8742	14.1951	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8742	14.1952	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8742	14.1950	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8741	14.1952	0.58

【0073】以上の結果から、y=1.3の場合は、添加すべきリチウム化合物は量論比でも良好であるが、好ましくは1.1~1.3倍が望ましい。

【0074】(実施例7) 化学式Li_xNi_{1-y}Mn_zO₂のx, yがx=0.4, y=1.3を基本組成とする活物質の合成法を説明する。

※【0075】(表13)は、上記x, yが示す量論量のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の合成例である。なお、他の合成条件は実施例5と同一とする。

20 【0076】
※ 【表13】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a ₀	c ₀	I
Li ₂ O	NiO	2.8800	14.2003	0.59
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8799	14.1996	0.60
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8799	14.1999	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8800	14.1998	0.60
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8801	14.2001	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8802	14.2001	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8802	14.1997	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8804	14.1997	0.60
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8804	14.1996	0.59

【0077】(表14)は、上記x, yが示す量論量の 合成例である。

1. 1倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 40 【0078】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の 【表14】

21

22

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1992	0.58
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8761	14.1990	0.59
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8768	14.1989	0.59
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8761	14.1992	0.59
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8763	14.1991	0.59
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.59
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

【0079】(表15)は、上記x, yが示す量論量の * 合成例である。

1. 3倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0080】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の* 【表15】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1990	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1990	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.59
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1990	0.59

【0081】(表16)は、上記x, yが示す量論量の ※ 合成例である。

1. 5倍のLi原子モル数のリチウム化合物ならびに量 【0082】

論量のNi原子モル数のニッケル化合物を用いた場合の※ 【表16】

Li化合物	Ni化合物	格子定数 a_o	c_o	I
Li ₂ O	NiO	2.8763	14.1989	0.57
Li ₂ O	Ni(OH) ₂	2.8759	14.1988	0.58
Li ₂ O	NiCO ₃ 水和物	2.8765	14.1988	0.58
LiNO ₃ 水和物	NiO	2.8760	14.1989	0.58
LiNO ₃ 水和物	Ni(OH) ₂	2.8760	14.1989	0.56
LiNO ₃ 水和物	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1988	0.58
Li ₂ CO ₃	NiO	2.8761	14.1989	0.58
Li ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	2.8762	14.1988	0.57
Li ₂ CO ₃	NiCO ₃ 水和物	2.8761	14.1989	0.58

【0083】以上の結果から、先の実施例6と同様、添 50 加すべきリチウム化合物は量論比通りでも良いが、好ま

しくは1. 1~1. 3倍が望ましい。

【0084】以上の実施例で説明したように、化学式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ の合成にあたっては、式中の x 、 y のモル数が $1. 0 \leq y \leq 1. 3$ 、 $0. 01 \leq x \leq 0. 4$ であって、 x が示すMnの原子モル数に相当する二酸化マンガンと $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するニッケル化合物、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 の中から少なくとも1種と、 y が示す1. 1~1. 3倍のLi原子モル数に相当するリチウム化合物、 Li_2O 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 の中から少なくとも1種を空气中

で 850°C 、20時間焼成すれば、格子定数 a_0 が $2. 87 \sim 2. 89 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14. 15 \sim 14. 25 \text{ \AA}$ となり、 I 値が0. 6以下の結晶パラメータが得られる。

【0085】上記リチウムあるいはニッケル化合物の群で2もしくは3種を組み合わせて合成出発材料としても良い。なお、実施例4~7では示さなかったが、リチウム化合物として Li_2SO_4 、ニッケル化合物として $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 水和物を用いても前記出発物質と同様の結果が得られる。

【0086】しかし、前者では硫黄ガスの発生が、後者では熱的に不安定である理由から製造上あるいは品質の安定した正極材料を得るといふ観点からは必ずしも良いとはいえない。

【0087】また焼成温度が本実施例では 850°C としているが、 700°C 以下では結晶の半値幅が大きく結晶化度が低くなるため、充放電時における活物質の結晶構造劣化が起こりやすい。これが電池のサイクル特性に悪影響をもたらす。また、低温領域ではLiの固相内への拡散が制限される傾向があるため、Liドープ量も十分制御できない。

【0088】逆に 900°C 以上では、結晶構造上の問題点は少ないが、 800°C 付近で結晶成長が安定化してくるので、あまり高温にする意味はない。従って焼成温度は、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲以内で処理することが望ましい。

【0089】また、焼成は酸素雰囲気で行うことが重要である。酸素不足では、Liイオンをトラップする場が減るため結晶へのLiドープ量が減少し、結果として I 値が大きくなる傾向が現れる。このような状態では、電気化学的に活性な活物質が得られにくくなる。従って、酸素不足の回避できる雰囲気中で焼成処理を行う必要があり、空気もしくは酸素雰囲気中で合成することが望ましい。

【0090】(実施例8)次に得られた正極活物質を電池に用いた際のサイクル特性を評価するため円筒形電池を試作して検討した。

【0091】上記の正極活物質100重量部、アセチレンブラック4重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にし

た。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0092】負極は、コークスを焼成した炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して負極板とした。

【0093】図16にこれらの極板を用いて構成した円筒形電池の縦断面図を示す。電池の構成は帯状の正、負極板それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、電池ケース内に収納した。電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものを用い、これを所定量注入し封口したものを試験電池とした。

【0094】この図16において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板および負極板がセパレータを介して渦巻き状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0095】これらの試験電池を充放電電流100mA、充電終止電圧4. 1V、放電終止電圧3. 0Vの条件下で定電流充放電試験を50サイクルまで常温で行った。

【0096】正極活物質のうち、 y が1. 0、 x が0. 2に相当する正極材料を用いた場合の単位重量当りの放電容量とサイクル数との関係を図17に示す。比較のため $y=1. 0$ 、 $x=0$ に相当する試料(LiNiO_2)の結果を図中に実線で示した。

【0097】図17からわかるように、Niの一部をTi、V、Mn、Feのいずれかの元素で置換した正極活物質は、六方晶系、立方晶系のいずれであっても初期サイクルから LiNiO_2 より放電容量が良好で、その後のサイクル特性でも良好な結果となった。なお、ここでは示さなかったが、先に述べた $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Me}_y\text{O}_2$ (MeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される六方晶系の複合酸化物で式中 x 、 y のモル数が $0. 2 < y \leq 1. 3$ 、Ti、V、Feの場合($0 < x < 0. 5$)、Mnの場合($0 < x < 0. 6$)、同様に $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Me}_y\text{O}_4$ (MeはTi、V、Mn、Feのいずれか)で表される立方晶系の複合酸化物で式中 x 、 y のモル数が $0. 2 < y \leq 1. 0$ 、Ti、Vの場合($0. 1 < x < 0. 5$)、Mn、Feの場合($0. 1 < x < 0. 6$)に限定した正極活物質を用いても同様の結果が得られた。

【0098】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば正極活物質材料に $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (MeはTi, V, Mn, Feのいずれか) であり、式中yが $0.2 < y \leq 1.3$ 、MeがTi, V, Feの場合のxが $(0 < x < 0.5)$ 、Mnの場合のxが $0 < x < 0.6$ で、好ましくはyが $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ もしくは $\text{Li}_y\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ (MeはTi, V, Mn, Feのいずれか) で、式中のyが $0.2 < y \leq 1.0$ 、MeがTi, Vの場合のxが $0.1 < x < 0.5$ 、Mn, Feの場合 $0.1 < x < 0.6$ を用いることにより、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ でMeがTi, Vの六方晶系の格子定数を示す図 (y=0.1, 1.0の場合)

【図2】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ でMeがTi, Vの六方晶系の格子定数を示す図 (y=1.3, 1.5の場合)

【図3】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ でMeがMn, Feの六方晶系の格子定数を示す図 (y=0.1, 1.0の場合)

【図4】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ でMeがMn, Feの六方晶系の格子定数を示す図 (y=1.3, 1.5の場合)

【図5】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ でMeがTi, Vの立方晶系の格子定数を示す図 (y=0.1, 1.0の場合)

【図6】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ でMeがMn, Feの立方晶系の格子定数を示す図 (y=0.1, 1.0の場合)

*

* 【図7】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図8】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_4$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図9】 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ のカソード電流ピーク値を示す図

【図10】カソードピーク電流の電圧幅の平均値を表す図

【図11】カソードピーク電流の電圧幅の平均値を表す図

【図12】カソードピーク電流と回折ピーク強度比I (006) / (101) の関係を示す図

【図13】格子定数 c_0 と回折ピーク強度比I (006) / (101) の関係を示す図

【図14】格子定数 a_0 と回折ピーク強度比I (006) / (101) の関係を示す図

【図15】六方晶の単位格子体積と回折ピーク強度比I (006) / (101) の関係を示す図

【図16】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面

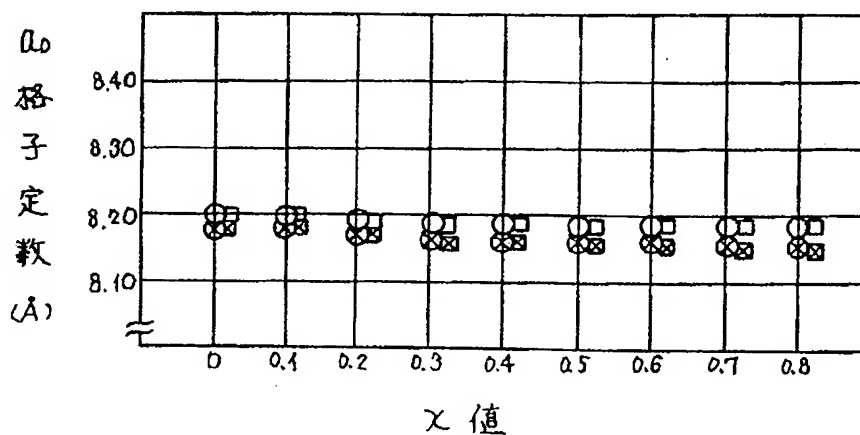
20 図

【図17】放電容量とサイクル特性の関連を示す図

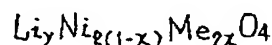
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

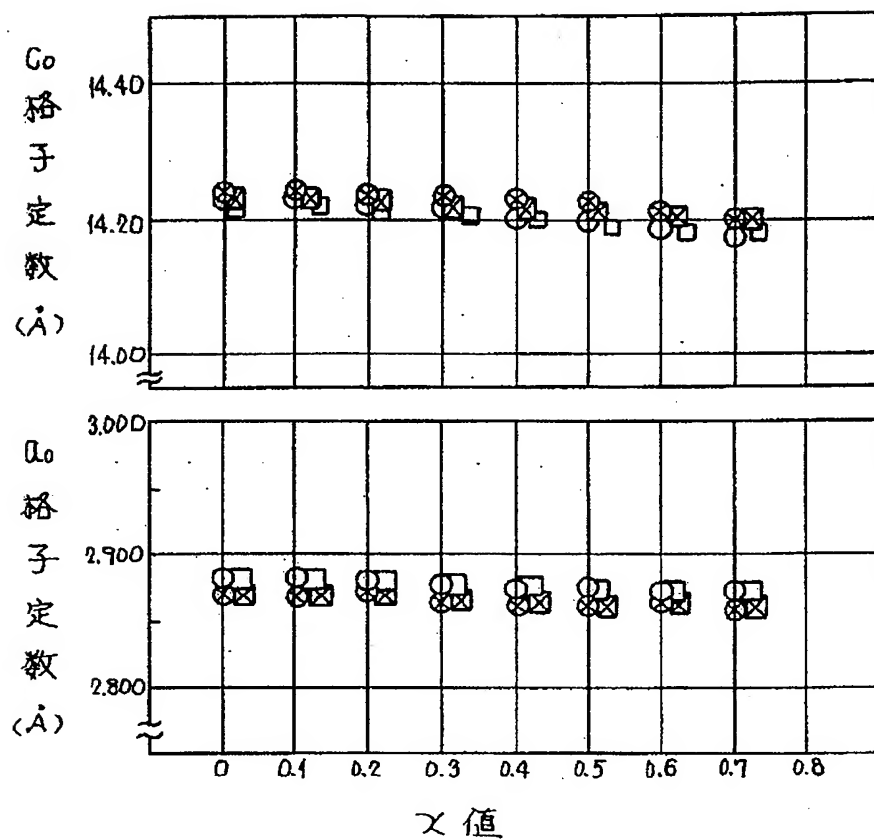
【図5】



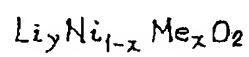
○: Me=V } y=1
 □: Me=Ti }
 ⊗: Me=V } y=0.1
 ⊠: Me=Ti }



【図1】

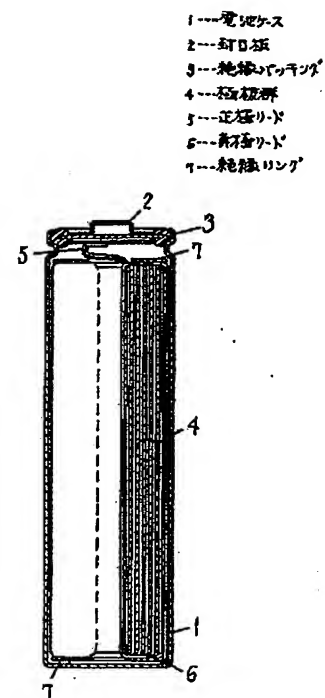


\otimes : $Me = V$
 \boxtimes : $Me = Ti$

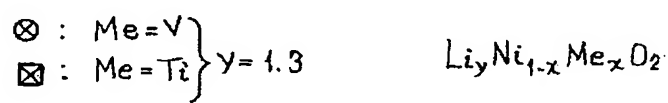
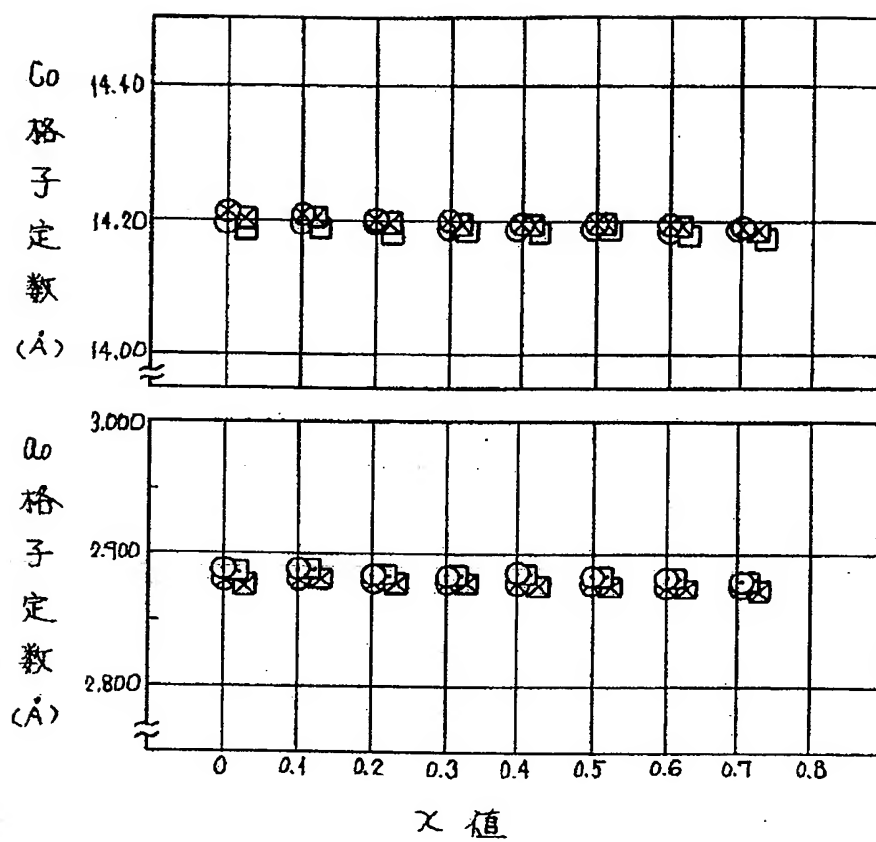


\circ : $Me = V$
 \square : $Me = Ti$

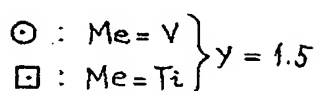
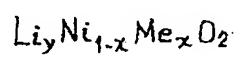
【図16】



【図2】

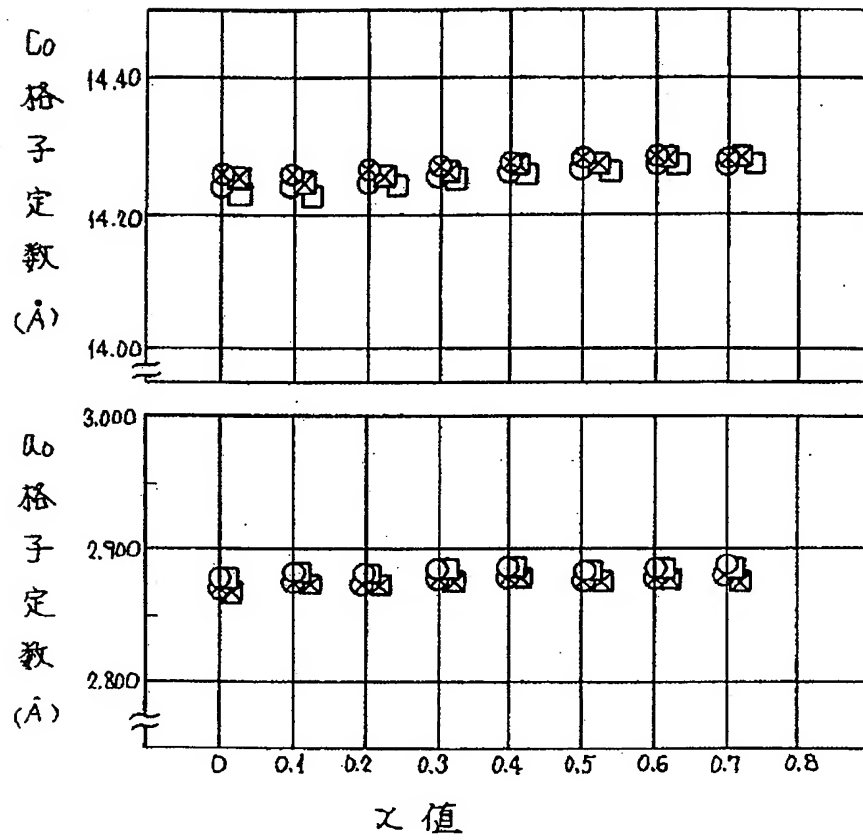


$y=1.3$



$y=1.5$

【図3】



$\otimes : \text{Me}=\text{Fe}$
 $\boxtimes : \text{Me}=\text{Mn}$

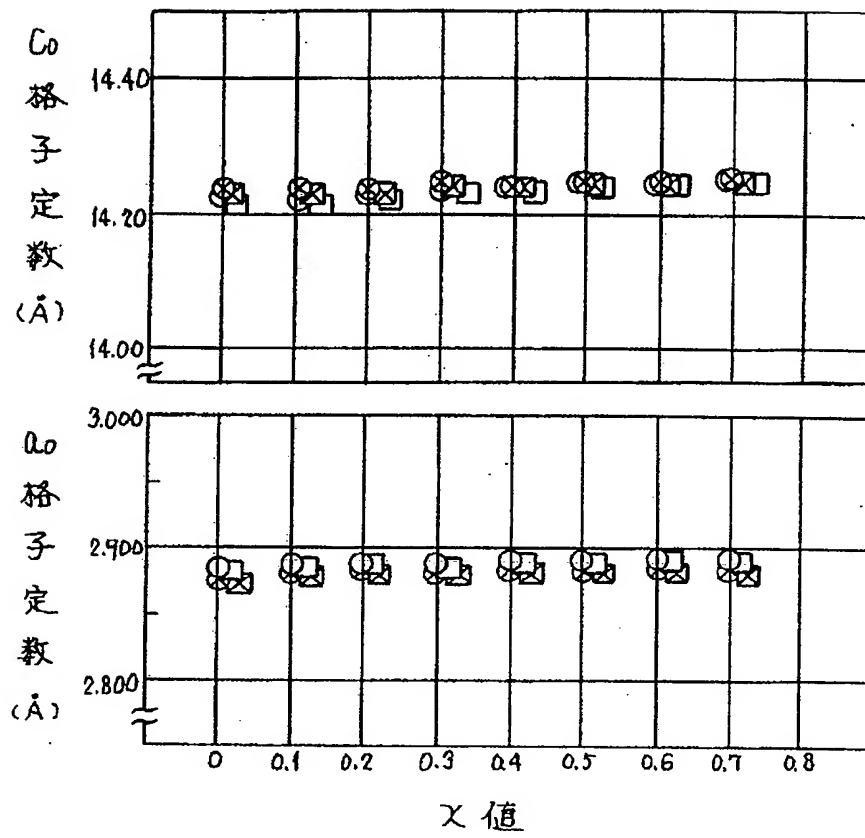
$y=0.1$

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

$\circ : \text{Me}=\text{Fe}$
 $\square : \text{Me}=\text{Mn}$

$y=1.0$

【図4】



\otimes : Me = Fe
 \boxtimes : Me = Mn

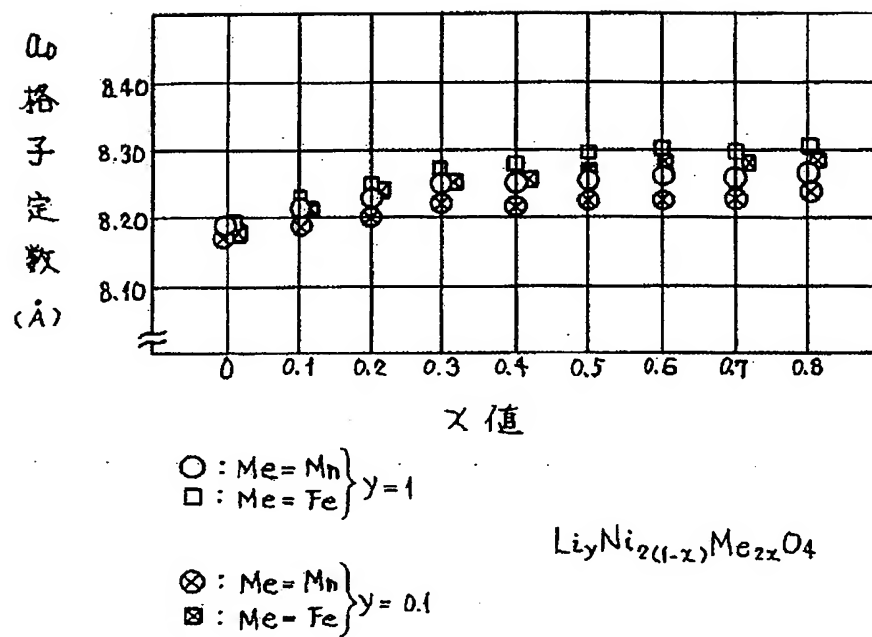
$y = 1.3$

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

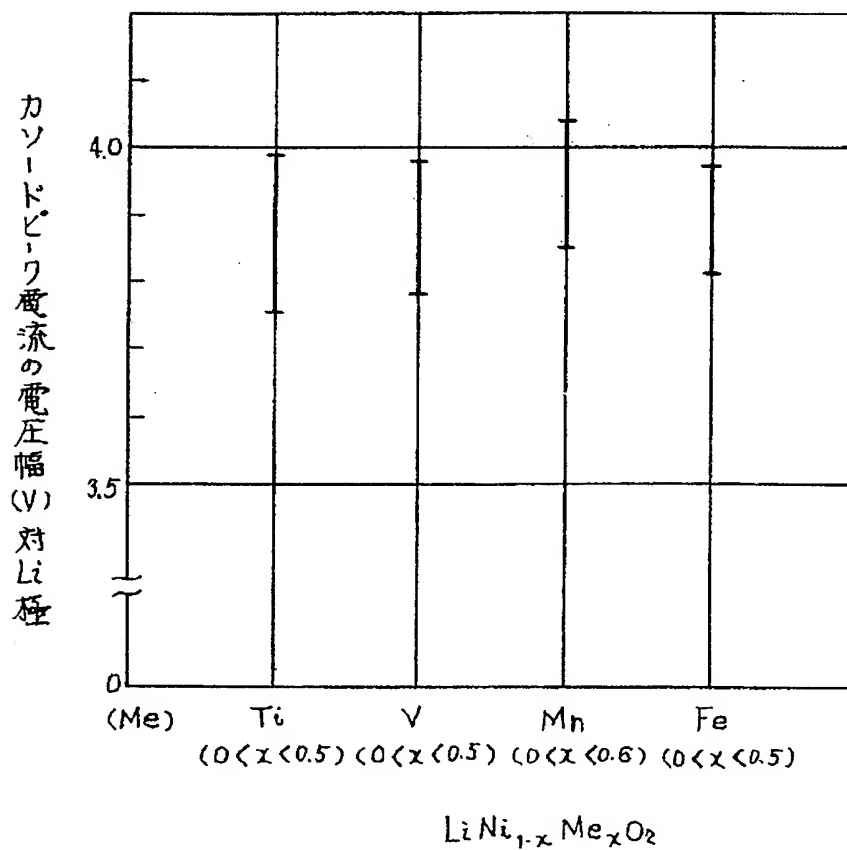
\circ : Me = Fe
 \square : Me = Mn

$y = 1.5$

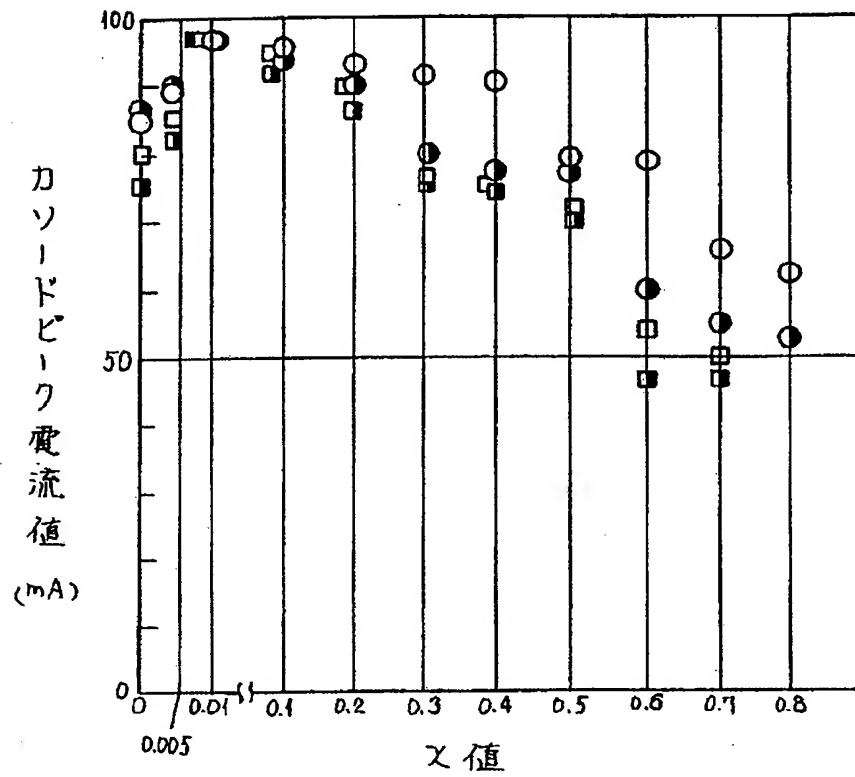
【図6】



【図10】



【図7】

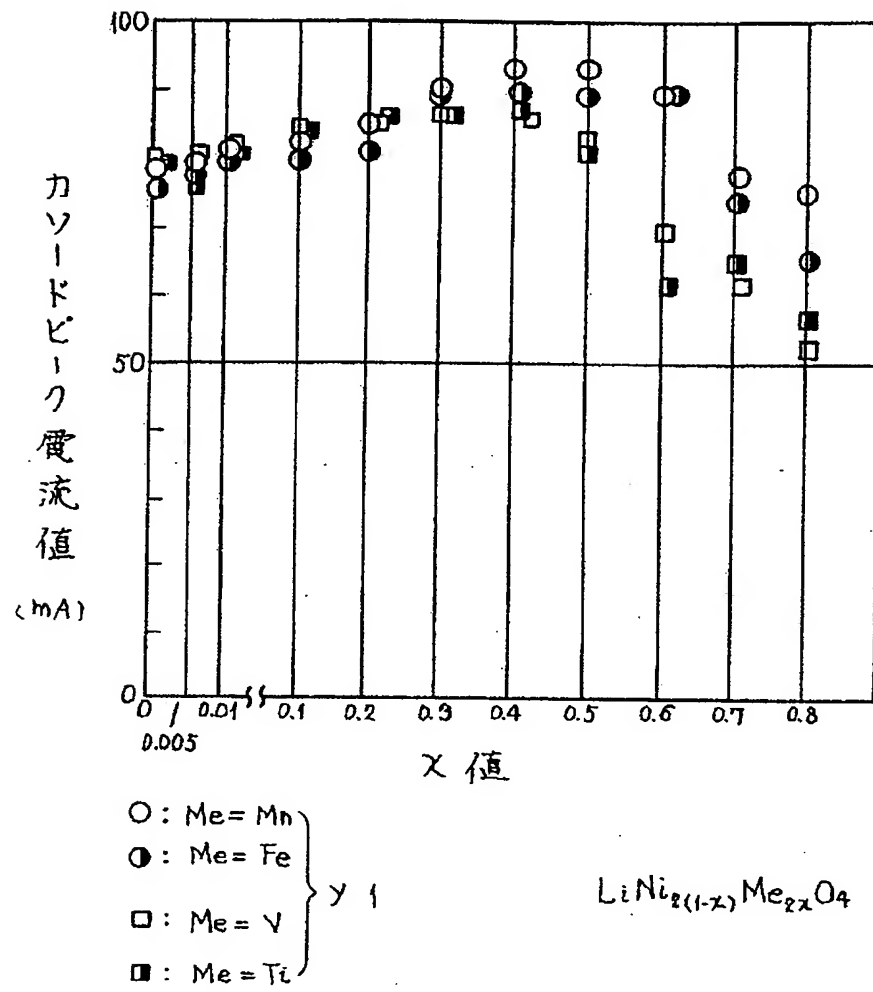


○: Me=Mn
 ●: Me=Fe
 □: Me=V
 ■: Me=Ti

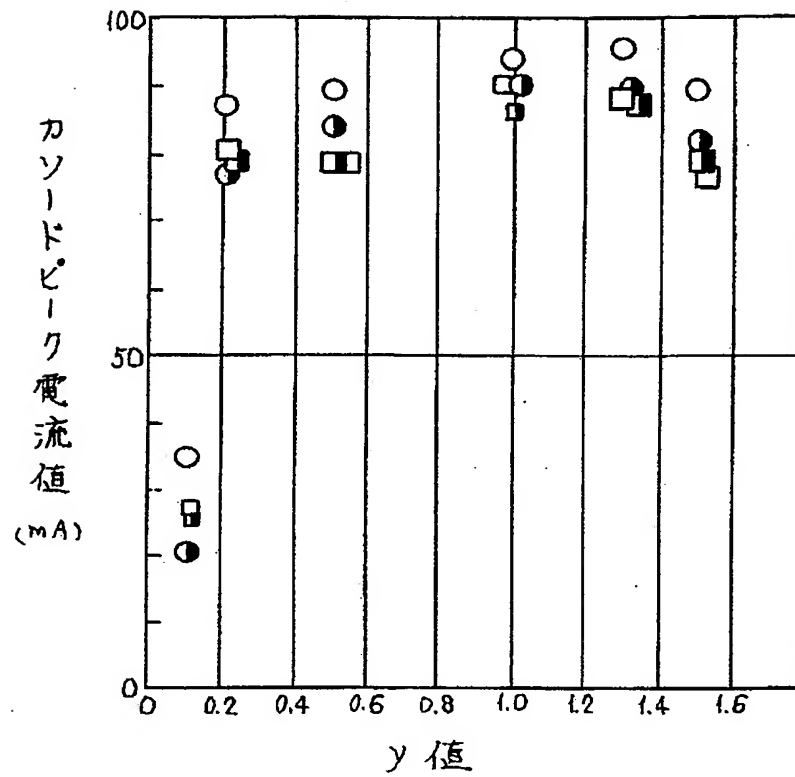
$y=1$

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

【図8】



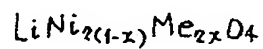
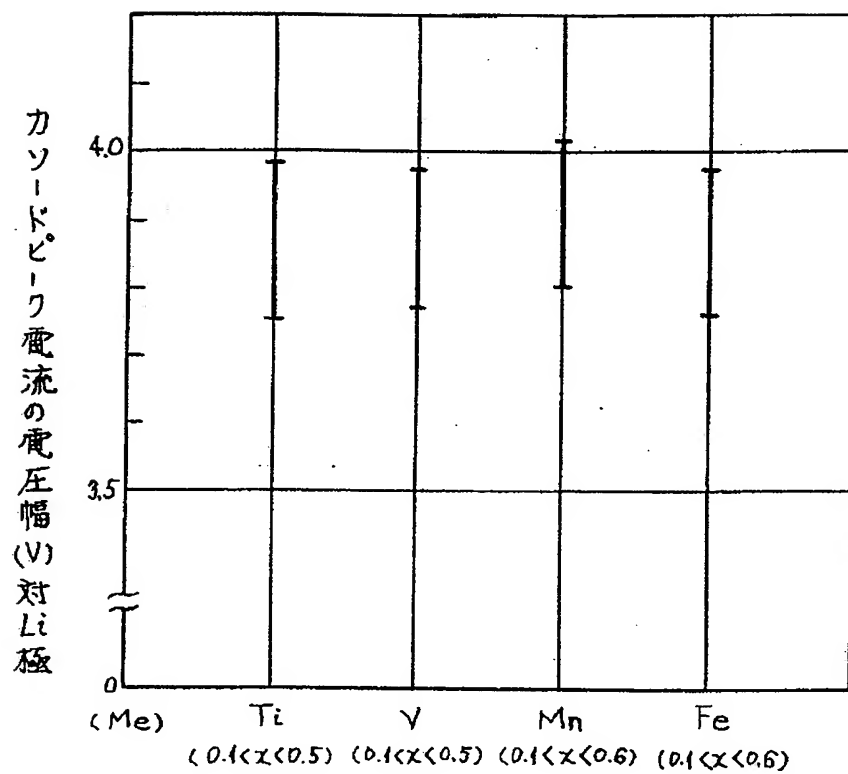
【図9】



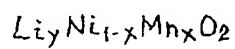
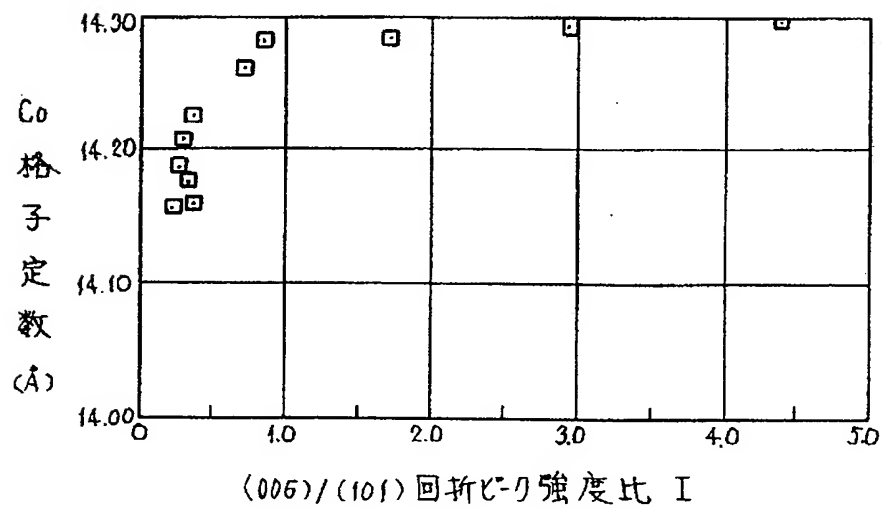
○ : Me = Mn
 ● : Me = Fe
 □ : Me = V
 ■ : Me = Ti

$\chi = 0.2$ $\text{Li}_\gamma\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$

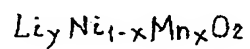
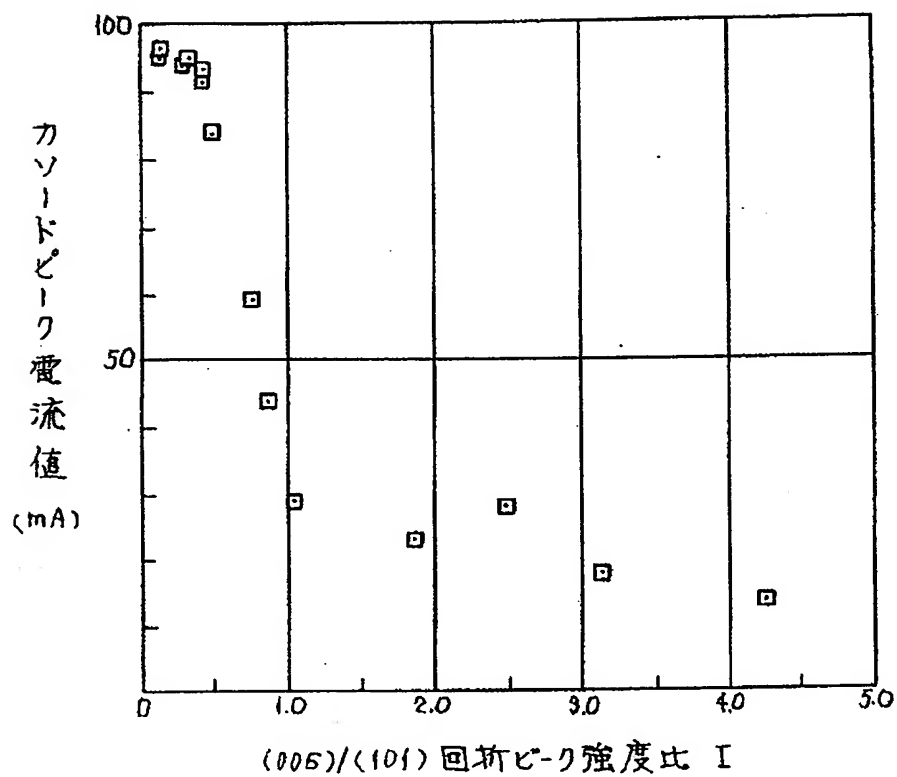
【図11】



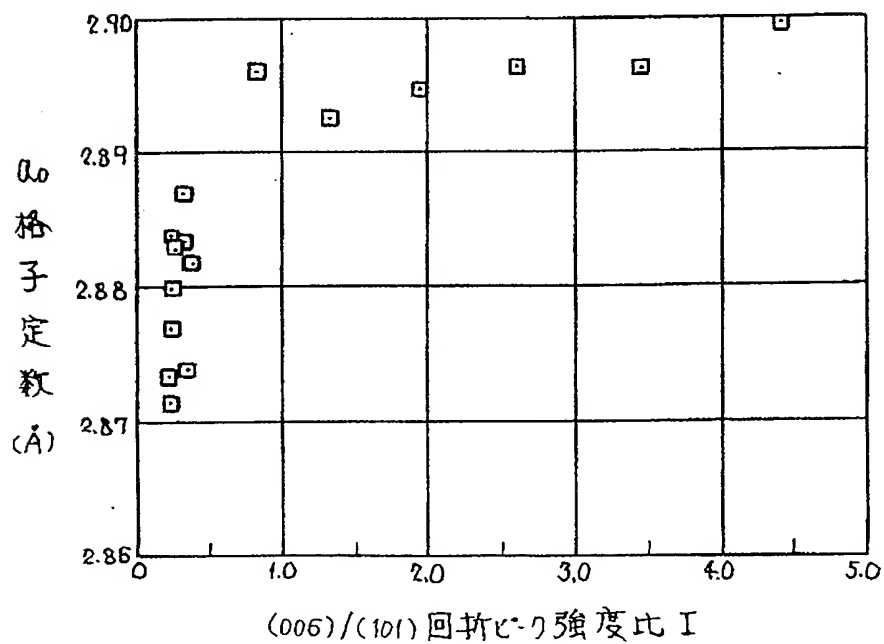
【図13】



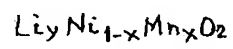
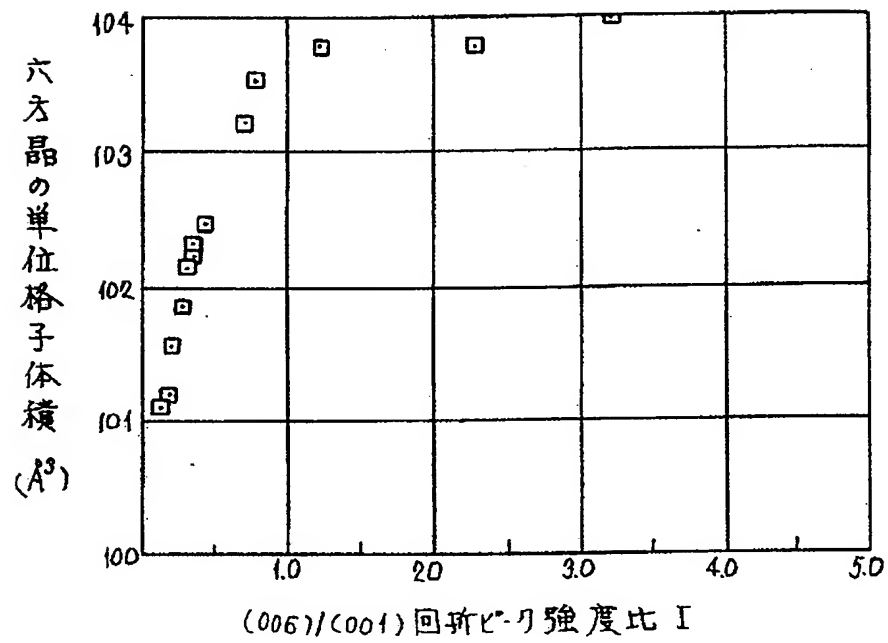
【図12】



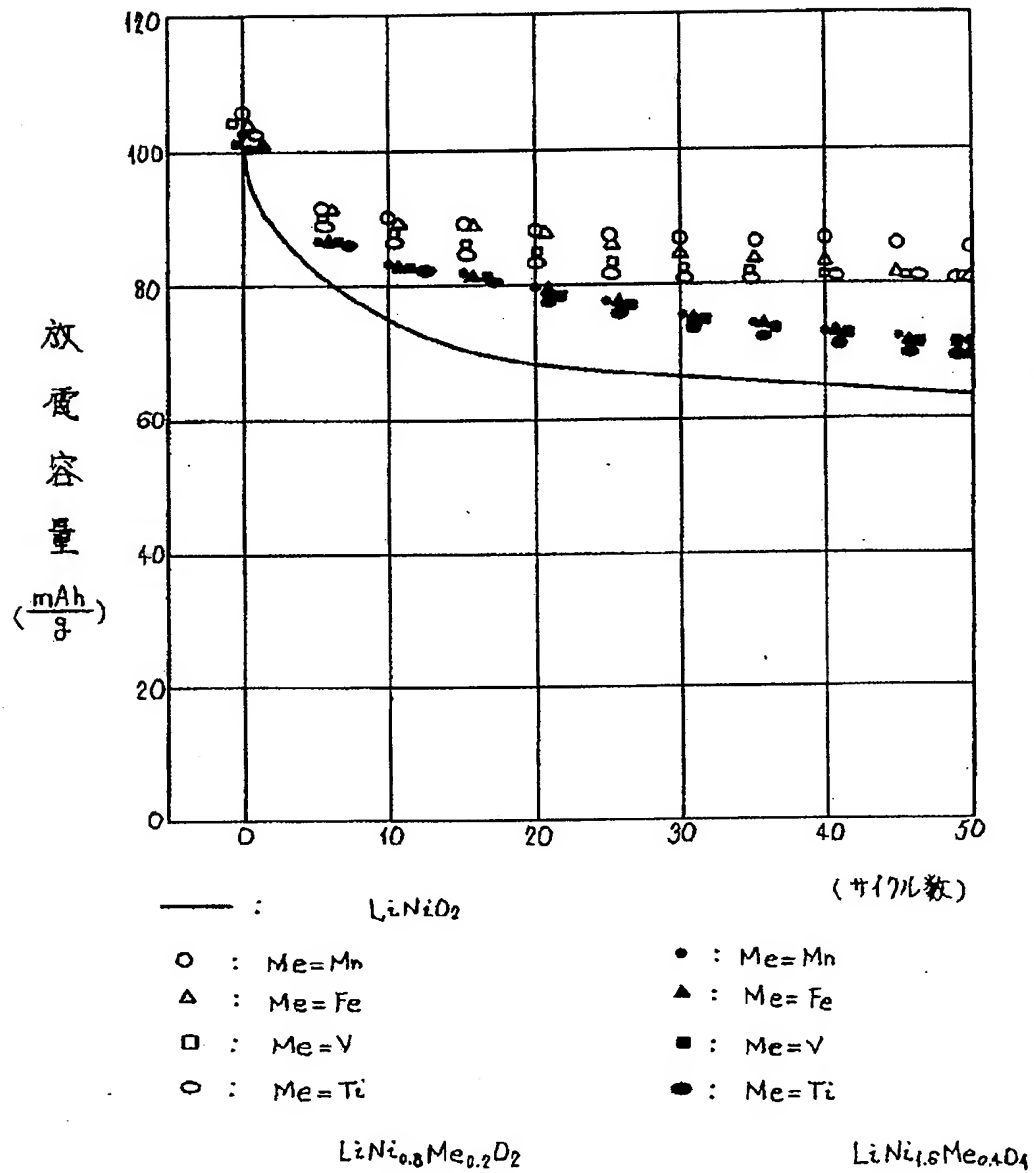
【図14】



【図15】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 一広
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

